

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-137860

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl.

C07C317/28
C07C317/30
C07C317/32
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-237135

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 15.08.2002

(72)Inventor : YONEDA EIJI
TONERI TATSUYA
O ISAMU
SHIMOKAWA TSUTOMU

(30)Priority

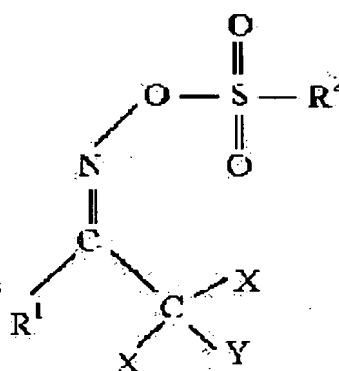
Priority number : 2001253703 Priority date : 23.08.2001 Priority country : JP

(54) SULFONYL OXIME COMPOUND, RADIATION-SENSITIVE ACID GENERATOR USING THE SAME, POSITIVE-TYPE RADIATION- SENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND NEGATIVE-TYPE RADIATION- SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sulfonyl oxime compound useful as an acid generator sensitive to far-ultraviolet radiation or the like, and to provide a radiation- sensitive resin composition using the same.

SOLUTION: This sulfonyloxime compound (may be in the form of its dimmer) is shown by general formula (1) [wherein, R¹ is H, an alkyl or the like; R² is an alkyl or the like; X is a halogen atom; Y is R³, CO-R³ (R³ is H or an alkyl) or the like]. The 2nd objective radiation- sensitive acid generator comprises the same. The last objective positive- or negative-type radiation- sensitive resin composition of chemical amplification type contains the acid generator.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-137860

(P2003-137860A)

(43) 公開日 平成15年5月14日 (2003. 5. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テラコード [*] (参考)
C 0 7 C 317/28		C 0 7 C 317/28	2 H 0 2 5
317/30		317/30	4 H 0 0 6
317/32		317/32	
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 47 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-237135(P2002-237135)

(22) 出願日 平成14年8月15日 (2002. 8. 15)

(31) 優先権主張番号 特願2001-253703(P2001-253703)

(32) 優先日 平成13年8月23日 (2001. 8. 23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 米田 英司

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 合人 達也

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100084308

弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

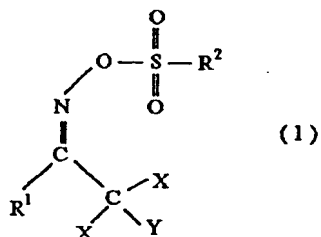
(54) 【発明の名称】 スルホニルオキシム化合物、それを使用する感放射線性酸発生剤、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 遠紫外線等に感応する酸発生剤として有用なスルホニルオキシム化合物、それを使用する感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) :

【化1】

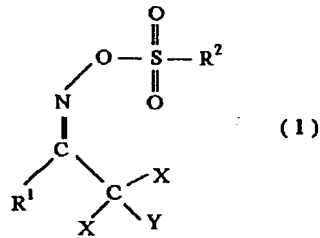


【式中、 R^1 は水素原子、アルキル基等； R^2 はアルキル基等； X はハロゲン原子； Y は $-\text{R}^3$ 、 $-\text{CO}-\text{R}^3$ (R^3 は水素原子又はアルキル基) 等である】で表されるスルホニルオキシム化合物 (二量体化していてもよい。)、並びに、該化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び該感放射線性酸発生剤を含む化学増幅型のポジ型又はネガ型の感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

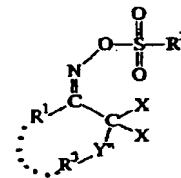
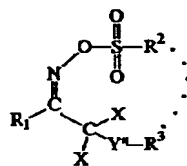
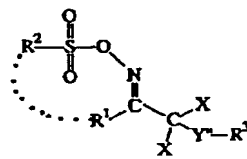
【化1】



〔式中、R¹は、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基で

あり、R²は、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、Xはハロゲン原子であり、Yは-R³、-CO-R³基、-COO-R³基、-CONR³R⁴基、-S-R³基、-SO-R³基、-SO₂-R³基、-CN基又は-NO₂基であり、Y中のR³及びR⁴は、独立に、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基である。ただし、R¹、R²及びR³のいずれか2つは互いに結合して、下記式(2-1)、式(2-2)及び式(2-3)：

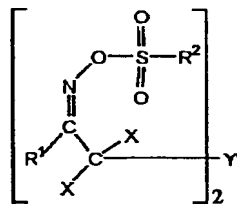
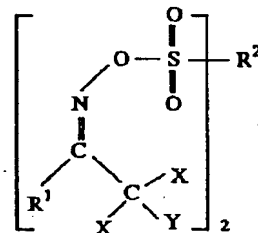
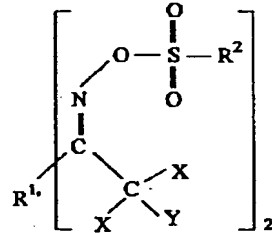
【化2】



(式中Y'は、前記YからR³基が除かれて形成される単結合又は2価の基である。)に示す環状構造を形成していてもよく、また、前記R¹、R²又はYは結合基

R¹、R²又はY'となって、これらを介して、下記式(3-1)、式(3-2)又は式(3-3)：

【化3】



(式中、R¹、R²又はY'は、それぞれ、別々の分子に属する2個のR¹、R²又はYから各1個の原子又は基が解離して生じた残基が結合して形成された形の2価の基である。)に示す二量体を形成していてもよい。〕で表されるスルホニルオキシム化合物。

【請求項2】 請求項1記載の一般式(1)で表されるスルホニルオキシム化合物を含有する感放射線性酸発生

剤。

【請求項3】 (A) 請求項1記載の一般式(1)で表されるスルホニルオキシム化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び(B) 酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 請求項1記載の一般式(1)で表されるスルホニルオキシム化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、及び(D) 酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、EUV等の（超）遠紫外線、シンクロtron放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線の如き各種の放射線による微細加工に適した化学増幅型レジストとして使用される感放射線性樹脂組成物の感放射線性酸発生剤及び感熱性酸発生剤成分として好適な新規スルホニルオキシム化合物、それを使用する感放射線性酸発生剤、化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物、及び化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20μm以下のレベルでの微細加工が可能なリソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィ製造プロセスでは、一般に放射線としてi線（ λ ）等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線を用いた場合には、サブクォーターミクロンレベルでの微細加工が極めて困難であると言われている。

【0003】そこで、0.20μm以下のレベルにおける微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトルやエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（波長13nm等）、電子線等が注目されている。

【0004】このような短波長の放射線に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する感放射線性酸発生剤との間の化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。化学増幅型感放射線性組成物として、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の α -ブチルエステル基またはフェノールの α -ブチルカーボナート基を有する重合体と感放射線性酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する α -ブチルエステル基あるいは α -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基やフェノール性水酸基からなる酸性基を形成し、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0005】しかしながら、デバイスの設計寸法がサブハーフミクロン以下になり、線幅制御をより精密に行う必要がある場合には、解像性能だけでは不十分であり、レジストパターン形成後の膜表面の平滑性に優れていることも重要となってきた。膜表面の平滑性に劣る化

学増幅型レジストを用いると、エッチングなどの処理により、基板にレジストパターンを転写する際に、膜表面の凹凸形状（所謂ナノエッジラフネス）が基板に転写されて、寸法精度が低下し、最終的にデバイスの電気特性が損なわれることになる（例えば、J. Photopolym. Sci. Tech. p571, 1998; Proc. SPIE Vol. 3333, p313; Proc. SPIE Vol. 3333, p634; J. Vac. Sci. Technol. B16(1), 1998, p69参照）。

【0006】

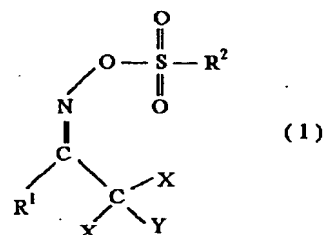
【本発明が解決しようとする課題】上記状況に鑑み、本発明の課題は、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザーあるいはF₂エキシマレーザー、EUVに代表される遠紫外線、あるいは電子線等に感応する酸発生剤として、優れた熱安定性ならびに保存安定性を有し、表面ならびに側壁の平滑性に優れたレジストパターンが得られるスルホニルオキシム化合物、それを使用する感放射線性酸発生剤、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】前記課題は、後述する特定のスルホニルオキシム化合物を感放射線性酸発生剤成分として用いると、達成されるという知見を得、本発明に到達した。すなわち、本発明は、第一に、

【0008】下記一般式（1）

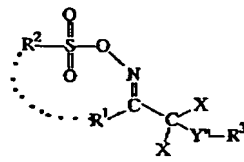
【化4】



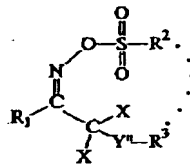
【式中、R¹は、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、R²は、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、Xはハロゲン原子であり、Yは-R³、-CO-R³基、-COO-R³基、-CONR³R⁴基、-S-R³基、-SO-R³基、-SO₂-R³基、-CN基又は-NO₂基であり、Y中のR³及びR⁴は、独立に、水素原子、炭素原子数1～20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基である。ただし、R¹、R²及びR³のいずれか2つは互いに結合して、下記式（2-1）、式（2-2）又は式（2-3）

【0009】

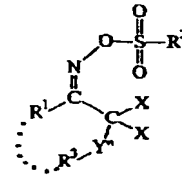
【化5】



(2-1)



(2-2)



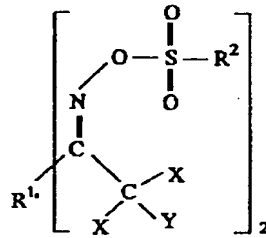
(2-3)

(式中Y' は、前記YからR³基が除かれて形成される単結合又は2価の基である。)に示す環状構造を形成していてもよく、また、前記R¹、R²又はYは結合基R¹'、R²' 又はY' となって、これらを介して、下記

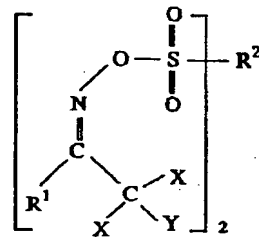
式(3-1)、式(3-2)又は式(3-3)：

[0010]

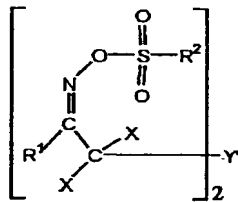
[化6]



(3-1)



(3-2)



(3-3)

(式中、R¹'、R²' 又はY' は、それぞれ、別の分子に属する2個のR¹、R²又はYから各1個の原子又は基が解離して生じた残基が結合して形成された形の2価の基である。)に示す二量体を形成していてもよい。]で表されるスルホニルオキシム化合物を提供する。

【0011】第二に、前記スルホニルオキシム化合物を含有する感放射線性酸発生剤を提供する。第三に、

(A) 前記スルホニルオキシム化合物を含有する感放射線性酸発生剤、及び(B) 酸解離基で保護されたアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂を含有してなる化学増幅型のポジ型感放射線性樹脂組成物を提供する。第四に、(A) 前記スルホニルオキシム化合物を含有する感放射線性酸発生剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、及び(D) 酸の存在下で前記アルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物を含有してなる化学増幅型のネガ型感放射線性樹脂組成物を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明

する。

【スルホニルオキシム化合物】一般式(1)で表わされるスルホニルオキシム化合物(第一発明)について説明する。

【0013】一般式(1)において、R¹は、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、R²は、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基である。炭素原子数1~20の非置換のアルキル基としては、直鎖、分岐、或いは環状のもの何れもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、2-ヘキシル基、イソヘキシル基、n-オクチル基、s-オクチル基、n-ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。置換アルキル基の置換基としては、アリール基、アルケニル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、酸素、窒素、硫黄、リン、シリコンなどのヘテロ原子を含む有機基が挙げられ、置換アルキル基はこれらの基が前記非置換のアルキル基の炭素原子に結合している水素原子の一個以上と置換した基であり、置換アルキル基としては、例えば、ベンジル基、メトキシエチル基、アセチルメチル基、メチルチオメチル基、エトキシカルボニルメチル基、クロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-ブ

ロモプロピル基、トリクロロアセチルメチル基、トリフルオロアセチルメチル基、ペンタフルオロベンゾイルメチル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基、シクロヘキシルアミノメチル基、アミノメチル基、2-アミノエチル基、フェノキシメチル基、メトキシメチル基、ジフェニルホスフィノメチル基、トリメチルシリルメチル基などが挙げられる。

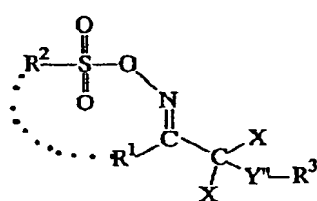
【0014】アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、ヘテロアリール基としては、チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、ピラジニル基、ピリジニル基、ピリダジニル基などが挙げられる。置換アリール基及び置換ヘテロアリール基の置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、ハロゲン原子、酸素、窒素、硫黄、リン、シリコンなどのヘテロ原子を含む有機基が挙げられ、置換アリール基としては、例えば、p-メトキシフェニル基、m-トリフルオロフ

エニル基、p-トリル基、メシチル基、o-クメニル基、2, 3-キシリル基、o-ブromoフェニル基、m-クロロフェニル基、p-ヨードフェニル基、3-メトキシチエニル基、2-ブromoフリル基などが挙げられる。

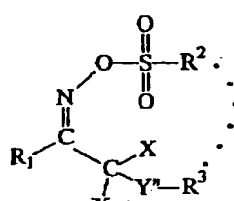
【0015】Xはハロゲン原子であり、フッ素、塩素が望ましい。Yは $-R^3$ 、 $-CO-R^3$ 基、 $-COO-R^3$ 基、 $-CONR^4-R^3$ 基、 $-S-R^3$ 基、 $-SO-R^3$ 基、 $-SO_2-R^3$ 基、 $-CN$ 基又は $-NO_2$ 基であり、Y中の R^3 及び R^4 は、独立に、水素原子、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロアリール基であり、その具体例としては、前記 R^1 および R^2 として挙げたものが挙げられる。

【0016】ただし、一般式(1)で表わされるスルホニルオキシム化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 のいずれか2つは、下記式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)

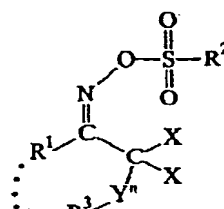
【化7】



(2-1)

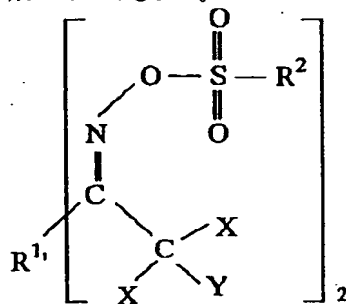


(2-2)



(2-3)

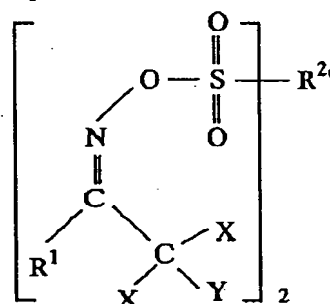
(式中 Y'' は、前記Yから R^3 基が除かれて形成された単結合又は2価の基である。)に示すように、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。



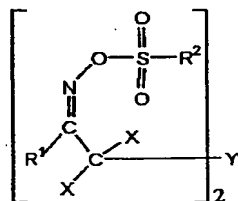
(3-1)

【0017】また、前記 R^1 又は R^2 は下記式(3-1)、(3-2)又は式(3-3)

【化8】



(3-2)

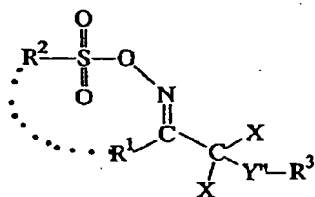


(3-3)

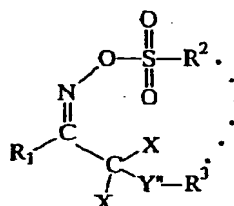
(式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 及び Y' は、それぞれ、別個の分子に属する2個の R^1 、 R^2 又はYから各1個の原子又は

基が解離して生じた残基が結合して形成された形の2価の基である。)に示すように、結合基 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 又は Y' となって、これらを介して、二量体を形成していてもよい。一般式(1)において、 R^1 は、好ましくは置換若しくは非置換のアリール基、さらに好ましくは置換若しくは非置換のフェニル基であり、 R^2 は、炭素原子数1~20の置換若しくは非置換のアルキル基、さらに好ましくは炭素原子数3~8の置換若しくは非置換のアルキル基である。Xはハロゲン原子であり、フッ素、塩素が望ましく、さらに好ましくはフッ素原子が望まし

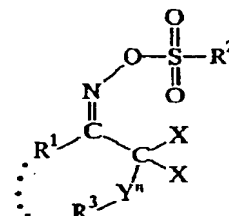
い。Yは好ましくは $-R^3$ 、 $-\text{CONR}^4-R^3$ 基、 $-S$
 $O-R^3$ 基、 $-\text{SO}_2-R^3$ 基、又は $-\text{NO}_2$ 基であり、Y
 中の R^3 及び R^4 は、独立に、水素原子、炭素原子数1～
 20の置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは
 非置換のアリール基、又は置換若しくは非置換のヘテロ
 アリール基が挙げられる。さらにYはより好ましくは—



(2-1)



(2-2)



(2-3)

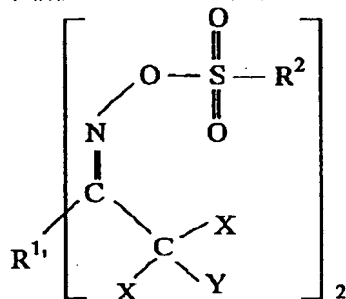
(式中Y' は、前記Yから R^3 基が除かれて形成された
 単結合又は2価の基である。)に示す環状構造を形成し
 ていてもよい。また、前記 R^1 又は R^2 は結合基 $R^{1'}$ 、

SO_2-R^3 基、又は $-\text{NO}_2$ 基である。ただし、一般式
 (1) で表わされるスルホニルオキシム化合物におい
 て、 R^1 、 R^2 、および R^3 のいずれか2つは、互いに結
 合して下記式(2-1)、式(2-2)、または式(2-
 3)

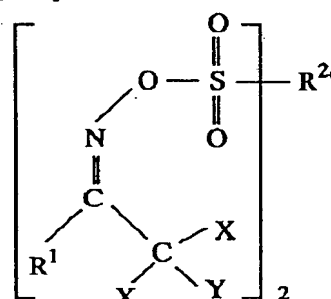
【化9】

$R^{2'}$ 又は Y' となって、これらを介して、下記式(3
 -1)、(3-2)又は式(3-3)

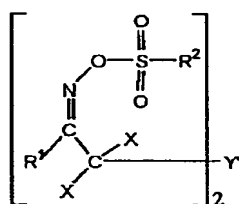
【化10】



(3-1)



(3-2)



(3-3)

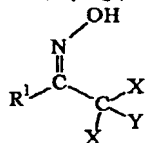
子に属する2個の R^1 、 R^2 又はYから各1個の原子又は
 基が解離して生じた残基が結合して形成された形の2価
 の基である。)に示す二量体を形成していてもよい。

【一般式(1)で表わされるスルホニルオキシム化合物
 の合成】

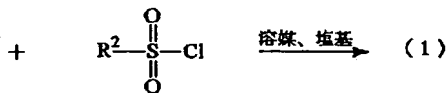
【0018】(i) 上記一般式(1)で表わされる化合
 物は、例えば次式に示すようにして製造される。

【化11】

(式中、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 及び Y' は、それぞれ、別個の分



(1-1)



(1-2)

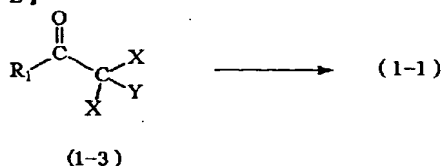
【式中、 R^1 、 R^2 、X及びYは前記のとおり。】

【0019】すなわち、一般式(1)で表わされる化合
 物は一般式(1-1)で示すオキシム化合物と一般式(1-
 2)で示すスルホン酸クロリドから公知のスルホン酸エ
 ステルの合成法によって製造される。この方法は、例え
 ば、K. Hattori, Y. Matsumura, T. Miyazaki, K. Mar
 uoka, and H. Yamamoto, J. Am. Chem. Soc. 1981, 10

3, 7368に記載されている。これらの反応は、通常、非
 プロトン性有機溶媒、例えば、トルエン、テトラヒドロ
 フラン、塩化メチレン、ピリジン、DMF、DMSO等
 中に、塩基性触媒、例えば、第3級アミン(トリエチル
 アミン等)またはピリジン等の存在下で行う。反応温度
 は、通常、 $-35 \sim +50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 25^\circ\text{C}$
 である。

【0020】(ii) 前記一般式(1-1)で示すオキシム化合物は、一般式(1-3)

【化12】



【式中、R¹、X及びYは前記のとおり。】で示すケトン化合物から公知のオキシム化合物の合成法で合成できる。この方法は、例えば、J. March, Advanced Organic Chemistry, 4th Edition, Wiley Interscience, 1992 又はS. R. Sandler and W. Karo, Organic functional group preparation, Vol. 3, Academic Press等に記載されている。例えば、ケトン化合物とヒドロキシルアミン塩酸塩をアルコールのような極性溶媒中で反応させる。この場合、塩基性触媒、例えば、酢酸ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムエトキシドを加えて、反応混合物のpHを調製する。反応温度は、通常、-15～+80℃、好ましくは20～70℃である。

【0021】(iii) さらに、一般式(1-3)で示すケトン化合物は、一般式(1-4)

【化13】



【式中、R¹及びYは前記のとおり。】で示すa,a-ジヒドロケトンから公知の合成法で合成できる。例えば、一般式(1-4)で示すa,a-ジヒドロケトンからハロゲン化によって合成できる。この方法は、例えば、Chemistry of Organic Fluorine Compounds II, ACS; Advanced Organic Chemistry, Part B, PLENUM; Comprehensive Organic Transformations, VCHに記載されている。代表的な方法としては、上記ケトンと、求電子フッ素化剤、プロモ化剤またはクロロ化剤（例えば、N-フルオロ-4,6-ジメチルピリジウム-2-スルホネート、N-フルオロ-4-メチルピリジウム-2-スルホネート、あるいはN-フルオロ-5-(トリフルオロメチル)ピリジウム-2-スルホネート、3臭化リン、N-ブロモスクシンイミド、塩化チオニル、5塩化リン、次亜鉛素酸等)をテトラヒドロフラン等の有機溶媒中で反応させることである。反応温度は、通常、-15～90℃、好ましくは0～50℃である。

【0022】一般式(1)で表わされる化合物としては、例えば、次に示すものが好ましいものとして挙げられる。

1. Yが-R³基であるもの：2, 2-ジフルオロ-2-メチルアセトフェノン-O-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジクロロ-2-メトキシメチル-2'-メチルアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エチルアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルアセトフェノン-O-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シクロヘキシルアセトフェノン-O-(p-メチルフェニル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-プロピルアセトフェノン-O-カンファースルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチル-4'-メトキシアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルアセトナフトン-O-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェニルアセトン-O-(n-ブチル)スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シクロヘキシル)メチル-2'-チエニルケトン-O-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-フェニル)メチル-2'-フリルケトン-O-プロピルスルホニルオキシム

【0023】2. Yが-CO-R³基であるもの：

2, 2-ジフルオロ-2-メチルカルボニルアセトフェノン-O-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジクロロ-2-メトキシメチルカルボニル-2'-メチルアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エチルカルボニルアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルカルボニルアセトフェノン-O-エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-シクロヘキシルカルボニルアセトフェノン-O-(p-メチルフェニル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-プロピルカルボニルアセトフェノン-O-カンファースルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルカルボニル-4'-メトキシアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-メチルカルボニルアセトナフトン-O-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、1, 1-ジフルオロ-1-フェニルカルボニルアセトン-O-(n-ブチル)スルホニルオキシム、(1, 1-ジフルオロ-1-シクロヘキシルカルボニル)メチル-2'-チエニルケトン-O-メチルスルホニルオキシム、(1, 1-ジクロロ-1-フェニルカルボニル)メチル-2'-フリルケトン-O-プロピルスルホニルオキシム

【0024】3. Yが-CO₂R³基であるもの：2, 2-ジフルオロ-2-メトキシカルボニルアセトフェノン-O-メチルスルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ-2-エトキシカルボニルアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム、2, 2-ジフルオロ

ー2-フェノキシカルボニルアセトフェノン- O -エチル
スルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-
シクロヘキシロキシカルボニルアセトフェノン- O -
(*p*-メチルフェニル)スルホニルオキシム、2、2-
ジフルオロ-2-プロポキシカルボニルアセトフェノン-
 O -カンファースルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-メトキシカルボニル-4'-メトキシアセト
フェノン- O -(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、
2、2-ジフルオロ-2-メトキシカルボニルアセトナ
フノン- O -トリフルオロメチルスルホニルオキシム、
1、1-ジフルオロ-1-フェノキシカルボニルアセト
ン- O -(*n*-ブチル)スルホニルオキシム、(1、1-
ジクロロ-1-シクロヘキシロキシカルボニル)メ
チル-2'-チエニルケトン- O -メチルスルホニルオ
キシム、(1、1-ジフルオロ-1-フェノキシカルボ
ニル)メチル-2'-フリルケトン- O -プロピルスル
ホニルオキシム

【0025】4. Yが-CONR³R⁴基であるもの：2、2-
ジフルオロ-2-(N、N-ジメチルアミド)
アセトフェノン- O -メチルスルホニルオキシム、2、
2-ジフルオロ-2-(N-エチルアミド)-2'-メ
チル-アセトフェノン- O -(*n*-プロピル)スルホ
ニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-(N-フェニル
アミド)アセトフェノン- O -エチルスルホニルオキシ
ム、2-クロロ-2-フルオロ-2-(N-メチル-N-
シクロヘキシルアミド)アセトフェノン- O -(*p*-
メチルフェニル)スルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-(N-プロピルアミド)アセトフェノン- O -
カンファースルホニルオキシム、2、2-ジフルオ
ロ-2-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミド)-
4'-メトキシアセトフェノン- O -(*n*-プロピル)
スルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-(N、
N-ジメチルアミド)アセトナフノン- O -トリフル
オロメチルスルホニルオキシム、1、1-ジフルオロ-1-
(N-フェニルアミド)アセトン- O -(*n*-ブチ
ル)スルホニルオキシム、(1、1-ジフルオロ-1-
(N-シクロヘキシルアミド))メチル-2'-チエ
ニルケトン- O -メチルスルホニルオキシム、(1、1-
ジクロロ-1-(N-フェニルアミド))メチル-2'-
フリルケトン- O -プロピルスルホニルオキシム

【0026】5. Yが-SR³基であるもの：2、2-
ジフルオロ-2-チオメトキシアセトフェノン- O -
メチルスルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-
チオエトキシアセトフェノン- O -(*n*-プロピル)ス
ルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-チオフェ
ノキシアセトフェノン- O -エチルスルホニルオキシ
ム、2-クロロ-2-フルオロ-2-チオシクロヘキ
シロキシアセトフェノン- O -(*p*-メチルフェニル)ス
ルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-チオメ
トキシ-4'-メトキシアセトフェノン- O -(*n*-プロ

ピル)スルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-
チオメトキシアセトナフノン- O -トリフルオロメチル
スルホニルオキシム、1、1-ジフルオロ-1-チオフ
ェノキシアセトン- O -(*n*-ブチル)スルホニルオキ
シム、(1、1-ジフルオロ-1-チオシクロヘキシ
ロキシ)メチル-2'-チエニルケトン- O -メチルスル
ホニルオキシム、(1、1-ジクロロ-1-チオフェ
ノキシ)メチル-2'-フリルケトン- O -プロピルスル
ホニルオキシム

【0027】6. Yが-SOR³基であるもの：2、
2-ジフルオロ-2-メチルスルフィニルアセトフェ
ン- O -メチルスルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-エチルスルフィニルアセトフェノン- O -(*n*-
プロピル)スルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-フェニルスルフィニルアセトフェノン- O -エ
チルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオロ-2-
シクロヘキシルスルフィニルアセトフェノン- O -
(*p*-メチルフェニル)スルホニルオキシム、2、2-
ジフルオロ-2-プロピルスルフィニルアセトフェ
ン- O -カンファースルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-メチルスルフィニル-4'-メトキシアセ
トフェノン- O -(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、
2、2-ジフルオロ-2-メチルスルフィニルアセトナ
フノン- O -トリフルオロメチルスルホニルオキシム、
1、1-ジフルオロ-1-フェニルスルフィニルアセ
トン- O -(*n*-ブチル)スルホニルオキシム、(1、1-
ジフルオロ-1-シクロヘキシルスルフィニル)メ
チル-2'-チエニルケトン- O -メチルスルホニルオキ
シム、(1、1-ジクロロ-1-フェニルスルフィ
ニル)メチル-2'-フリルケトン- O -プロピルスル
ホニルオキシム

【0028】7. Yが-SO₂R³基であるもの：2、
2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェ
ン- O -(*n*-プロピル)スルホニルオキシム、2、2-
ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェ
ン- O -(*n*-ヘキシル)スルホニルオキシム、2、2-
ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェ
ン- O -(*n*-ペンチル)スルホニルオキシム、2、2-
ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェ
ン- O -メチルスルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-フェニルスルホニルアセトフェン- O -エ
チルスルホニルオキシム、2、2-ジクロロ-2-
フェニルスルホニルアセトフェン- O -メチルスル
ホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-フェ
ニルスルホニルアセトフェン- O -メチルスル
ホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-フェ
ニルスルホニルアセトフェン- O -カンファ
ースルホニルオキシム、2、2-ジフル
オロ-2-フェニルスルホニルアセトフェ
ン- O -(*p*-メチルフェニル)スルホニルオキシム、
2、2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセ
トフェン- O -トリフルオロメチルスルホニルオキシ
ム、2、2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニル-4'-

チルスルホニル-4'-メトキシアセトフェノン-O-
カンファースルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-
2-メチルスルホニル-4'-メトキシアセトフェノン-
O-トリフルオロメチルスルホニルオキシム、2、2-
ジブロモ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-
O-カンファースルホニルオキシム、2-クロロ-2-
フルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-O-
エチルスルホニルオキシム、2-クロロ-2-フルオ
ロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-O-ベン
ジルスルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-フ
ェニルスルホニルアセトフェノン-O- (1-ナフチ
ル) スルホニルオキシム、2、2-ジクロロ-2-メチ
ルスルホニルアセトフェノン-O- (p-プロモフェニ
ル) スルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-フ
ェニルスルホニルアセトフェノン-O- (2-チエニ
ル) スルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-シ
クロヘキシルスルホニル-2'-シアノアセトフェノン
-O-エチルスルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ
-2-エチルスルホニルアセトフェノン-O- (n-ブ
ロピル) スルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-
プロピルスルホニルアセトフェノン-O-カンファ
ースルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-メチル
スルホニルアセトナフノン-O-トリフルオロメチルス
ルホニルオキシム、1、1-ジフルオロ-1-フェニル
アセトン-O- (n-ブチル) スルホニルオキシム、
(1、1-ジフルオロ-1-シクロヘキシル) メチルス
ルホニル-2'-チエニルケトン-O-メチルスルホニ
ルオキシム、(1、1-ジクロロ-1-フェニル) メチ
ルスルホニル-2'-フリルケトン-O-プロピルスル
ホニルオキシム

【0029】 8. Yが-CN基であるもの：2、2-
ジフルオロ-2-シアノアセトフェノン-O-メチルス
ルホニルオキシム、2、2-ジクロロ-2-シアノ-
2'-メチルアセトフェノン-O- (n-プロピル) ス
ルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-シアノア
セトフェノン-O-エチルスルホニルオキシム、2-ク
ロロ-2-フルオロ-2-シアノアセトフェノン-O-
(p-メチルフェニル) スルホニルオキシム、2、2-
ジフルオロ-2-シアノアセトフェノン-O-カンファ
ースルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-シア
ノ-4'-メトキシアセトフェノン-O- (n-プロピ
ル) スルホニルオキシム、2、2-ジフルオロ-2-シ
アノアセトナフノン-O-トリフルオロメチルスルホ
ニルオキシム、1、1-ジフルオロ-1-シアノアセト
ン-O- (n-ブチル) スルホニルオキシム、(1、1-
ジフルオロ-1-シアノ) メチル-2'-チエニルケト
ン-O-メチルスルホニルオキシム、(1、1-ジクロ
ロ-1-シアノ) メチル-2'-フリルケトン-O-プ
ロピルスルホニルオキシム

【0030】9. Yが-NO₂基であるもの：2, 2

—ジフルオロ—2—ニトロアセトフェノン—O—メチル
スルホニルオキシム、2, 2—ジクロロ—2—ニトロ—
2'—メチルアセトフェノン—O—(n—プロピル) ス
ルホニルオキシム、2, 2—ジフルオロ—2—ニトロア
セトフェノン—O—エチルスルホニルオキシム、2—ク
ロロ—2—フルオロ—2—ニトロアセトフェノン—O—
(p—メチルフェニル) スルホニルオキシム、2, 2—
ジフルオロ—2—ニトロアセトフェノン—O—カンファ
ー—スルホニルオキシム、2, 2—ジフルオロ—2—ニト
ロ—4'—メトキシアセトフェノン—O—(n—プロピ
ル) スルホニルオキシム、2, 2—ジフルオロ—2—ニ
トロアセトナフノン—O—トリフルオロメチルスルホ
ニルオキシム、1, 1—ジフルオロ—1—ニトロアセト
ン—O—(n—ブチル) スルホニルオキシム、(1, 1—
ジフルオロ—1—ニトロ) メチル—2'—チエニルケト
ン—O—メチルスルホニルオキシム、(1, 1—ジクロ
ロ—1—ニトロ) メチル—2'—フリルケトン—O—プ
ロピルスルホニルオキシム

【0031】10. 環状構造を形成しているもの：

2, 2—ジオキソ—5—フェニルスルホニルジフルオロ
メチル—3H, 4H—1, 2, 5—オキサチオアジン、
2, 2—ジオキソ—4, 4—ジフルオロ—5—フェニル
—3H—1, 2, 5—オキサチオアジン、1, 1—ジオ
キソ—2, 2—ジフルオロ—3—プロピルスルホニル
オキシミノチアジン

【0032】11. 2量体のもの：2, 2—ジフルオ
ロ—1, 3—ジ(フェニルスルホニル)—1, 3—プロ
パンジオール—O—(n—プロピルスルホニル) ジオキ
シム、1, 1, 5, 5—テトラフルオロ—1, 5—ジ
(メチルスルホニル)—2, 4—ペンタンジオン—O,
O—ジメチルスルホニルジオキシム、ビス(2', 2'—
ジフルオロ—2'—シアノアセトフェノンオキシム)—
O—1, 4—ベンゼンスルホン酸、1, 4—ビス(1'—
(プロピルスルホニルオキシイミノ)—2', 2'—ジ
フルオロ—2'—(メチルスルホニル) エチル) ベンゼ
ン、1, 1, 4, 4—テトラフルオロ—1, 4—ジ(メ
チルスルホニル)—2, 3—ブタンジオン—O, O—ジ
メチルスルホニルジオキシム

【0033】【感放射線性酸発生剤】本発明の感放射線
性酸発生剤(第2発明)は、前記一般式(1)で表わさ
れるスルホニルオキシム化合物を含有するものであり、
このスルホニルオキシム化合物は1種単独または2種
以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】【ポジ型感放射線性樹脂組成物】本発明の
ポジ型感放射線性樹脂組成物(第3発明)は、(A)前
記一般式(1)で表されるスルホニルオキシム化合物を
含有する感放射線性酸発生剤、及び後述する(B)酸解
離基で保護されたアルカリ不溶性又はアルカリ難溶性の
樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ
可溶性となる樹脂を含有してなる。

【0035】【ネガ型感放射線性樹脂組成物】本発明の
ネガ型感放射線性樹脂組成物(第4発明)は、(A)前
記一般式(1)で表わされるスルホニルオキシム化合物
を含有する感放射線性酸発生剤、後述する(C)アルカ
リ可溶性樹脂、及び後述する(D)酸の存在下で前記ア
ルカリ可溶性樹脂を架橋し得る化合物(架橋剤)を含有
してなる。

【0036】[(B)酸解離性基含有樹脂]第3発明に
おいて用いられる成分(B)は、酸解離性基で保護され
たアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であっ
て、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性とな
る樹脂(以下、「酸解離性基含有樹脂(B)」とい
う。)である。この酸解離性基含有樹脂(B)は、フェ
ノール性水酸基、カルボキシル基等の1種以上の酸性官
能基を含有する樹脂、例えば、後述する式(7-1)～
(7-4)で表される繰返し単位を有するアルカリ可溶
性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離
することができる1種以上の酸解離性基で置換した、そ
れ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の
樹脂である。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカ
リ難溶性」とは、酸解離性基含有樹脂(B)を含有する
感放射線性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜
からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカ
リ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに酸解離性
基含有樹脂(B)のみを用いた被膜を現像した場合に、
当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性
質を意味する。

【0037】酸解離性基含有樹脂(B)における前記酸
解離性基としては、例えば、置換メチル基、1—置換エ
チル基、1—分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、
アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等
を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例
えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキ
シメチル基、エチルチオメチル基、メトキシエトキシメ
チル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル
基、フェナシル基、プロモフェナシル基、メトキシフェ
ナシル基、メチルチオフェナシル基、α—メチルフェナ
シル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェ
ニルメチル基、トリフェニルメチル基、プロモベンジル
基、ニトロベンジル基、メトキシベンジル基、メチルチ
オベンジル基、エトキシベンジル基、エチルチオベンジ
ル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エ
トキシカルボニルメチル基、n—プロポキシカルボニル
メチル基、i—プロポキシカルボニルメチル基、n—ブ
トキシカルボニルメチル基、t—ブトキシカルボニルメ
チル基等を挙げることができる。

【0038】また、前記1—置換エチル基としては、例
えば、1—メトキシエチル基、1—メチルチオエチル
基、1, 1—ジメトキシエチル基、1—エトキシエチル
基、1—エチルチオエチル基、1, 1—ジエトキシエチ

ル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1, 1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-フェニルエチル基、1, 1-ジフェニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-イソプロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1, 1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。

【0039】また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等のトリカルビルシリル基を挙げることができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、イソプロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等のトリカルビルゲルミル基を挙げることができる。

【0040】また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、

イソニコチノイル基、p-トルエンスルホニル基、メシル基等を挙げることができる。

【0041】さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-ブロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド基等を挙げることができる。これらの酸解離性基のうち、t-ブチル基、ベンジル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフランニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基等が好ましい。

【0042】酸解離性基含有樹脂(B)における酸解離性基の導入率(酸解離性基含有樹脂(B)中の保護されていない酸性官能基と酸解離性基との合計数に対する酸解離性基の数の割合)は、酸解離性基や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。酸解離性基含有樹脂は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基を導入する方法のほか、酸解離性基を有する1種以上の重合性不飽和単量体を、場合により1種以上の他の重合性不飽和単量体と共に、(共)重合する方法、酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分を、場合により1種以上の他の重縮合成分と共に、(共)重縮合する方法等によって製造することができる。

【0043】前記酸解離性基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、後述する式(7-1)~(7-3)で表される繰返し単位に対応する単量体中のフェノール性水酸基あるいはカルボキシル基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができ、また前記他の重合性不飽和単量体としては、例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂について例示した他の重合性不飽和単量体と同様の化合物を挙げることができる。さらに、前記酸解離性基を有する1種以上の重縮合成分としては、例えば、後述する式(7-4)で表される繰返し単位に対応する重縮合成分中のフェノール性水酸基の水素原子を該酸解離性基で置換した化合物を挙げることができる。

【0044】酸解離性基含有樹脂を製造する際の酸解離性基を有する重合性不飽和単量体の(共)重合は、単量体や反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁

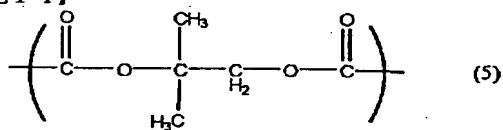
重合、塊状—懸濁重合等の適宜の重合方法により実施することができ、また酸解離性基を有する重縮合成分の

(共) 縮合は、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶媒との混合媒質中で (共) 重縮合することによって製造することができる。

【0045】酸解離性基含有樹脂には、場合により、重合性不飽和結合を2つ以上有する多官能性単量体を用いて、分岐構造を導入することもできる。このような多官能性単量体としては、例えば、特開平8-316888に記載されているような多官能性(メタ)アクリレート類や、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等の多官能性芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。前記多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。多官能性単量体として、例えば、1, 1-ジメチルエチレングリコールのジ(メタ)アクリレートを用いる場合、下記式(5)で表される酸解離性の分岐構造が酸解離性基含有樹脂に導入される。

【0046】

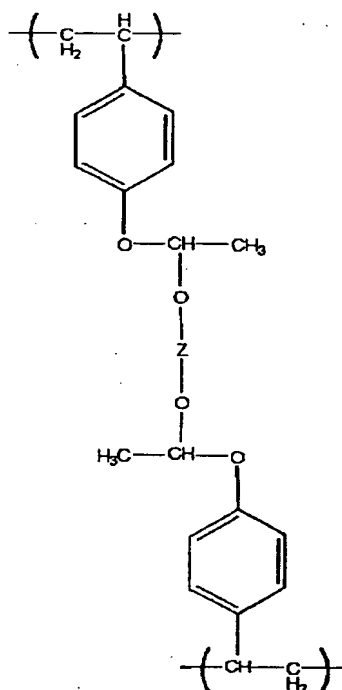
【化14】



【0047】また、酸解離性基含有樹脂がフェノール性水酸基を有する場合、該フェノール性水酸基と1種以上のジビニルエーテル化合物とを反応させることにより、アセタール性架橋基による分岐構造を酸解離性基含有樹脂に導入することができる。このような分岐構造を与えるジビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジェチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノールジビニルエーテル等を挙げることができる。前記アセタール性架橋基による分岐構造の例としては、下記式(6)で表される酸解離性の分岐構造を挙げることができる。

【0048】

【化15】



(6)

〔式(6)において、Zは2価の有機基を示す。〕

【0049】酸解離性基含有樹脂中における多官能性単量体および/またはアセタール性架橋基による分岐構造の導入率は、該分岐構造やそれが導入される酸解離性基含有樹脂の種類により一概には規定できないが、全繰返し単位に対して、10モル%以下であることが好ましい。

【0050】第3発明における酸解離性基含有樹脂としては、特に、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の一部または全部を前記酸解離性基で置換した樹脂、p-ヒドロキシスチレンおよび/またはp-ヒドロキシ-α-メチルスチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体中のフェノール性水酸基の水素原子および/またはカルボキシル基の水素原子の一部または全部を前記酸解離性基で置換した樹脂や、これらの樹脂を基本とする樹脂、例えばに前記分岐構造を導入した樹脂等が好ましい。

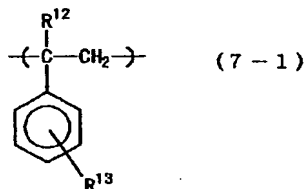
【0051】酸解離性基含有樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量分子量(以下、「Mw」という。)は、次のとおりである。分岐構造をもたない酸解離性基含有樹脂の場合、Mwは、好ましくは1,000~150,000、さらに好ましくは3,000~100,000である。また、分岐構造を有する酸解離性基含有樹脂の場合、Mwは、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは8,000~300,000である。酸解離性基含有樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0052】〔(C) アルカリ可溶性樹脂〕第4発明に

において成分 (C) として使用されるアルカリ可溶性樹脂 (以下、「アルカリ可溶性樹脂 (C)」という) は、アルカリ現像液と親和性を示す官能基、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有する、アルカリ現像液に可溶な樹脂である。

【0053】アルカリ可溶性樹脂 (C) としては、例えば、下記式 (7-1) ~ (7-3) で表される繰返し単位を1種以上有する付加重合系樹脂、下記式 (7-4) で表される繰返し単位を1種以上有する重縮合系樹脂等を挙げることができる。

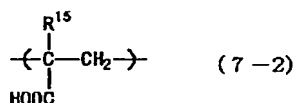
【化16】



【式 (7-1) において、 R^{12} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{13} は $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-R^{14}COOH$ 、 $-OR^{14}OOH$ または $-OCOR^{14}COOH$ (但し、 R^{14} は $-(CH_2)_g-$ を示し、 g は1~4の整数である。) を示す。]

【0054】

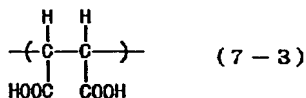
【化17】



【式 (7-2) において、 R^{15} は水素原子またはメチル基を示す。]

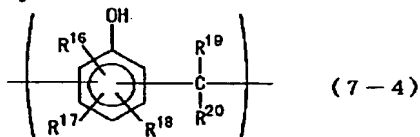
【0055】

【化18】



【0056】

【化19】



【式 (7-4) において、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示す。]

【0057】アルカリ可溶性樹脂 (C) が付加重合系樹脂の場合、前記式 (7-1) ~ (7-3) で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。このような他の繰返

し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、(メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル、(メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド、ビニルアニリン、ビニルピリジン、ビニル- ϵ -カプロラクタム、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール等の重合性二重結合を有する単量体の重合性二重結合部分が付加重合に参加して生成する単位を挙げることができる。

【0058】前記付加重合系樹脂は、例えば式 (7-1) ~ (7-3) で表される繰返し単位に対応する各単量体の1種以上を、場合により前記他の繰返し単位に対応する単量体とともに、(共) 重合することにより製造することができる。これらの(共) 重合は、単量体、反応媒質の種類等に応じて、ラジカル重合開始剤、アニオン重合触媒、配位アニオン重合触媒、カチオン重合触媒等の重合開始剤あるいは重合触媒を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の従来公知である重合方法により実施することができる。また、アルカリ可溶性樹脂 (C) が重縮合系樹脂の場合、前記式 (7-4) で表される繰返し単位のみから構成されていてもよいが、生成した樹脂がアルカリ現像液に可溶である限りでは、他の繰返し単位をさらに有することもできる。

【0059】このような重縮合系樹脂は、式 (7-4) で表される繰返し単位に対応する1種以上のフェノール類と1種以上のアルデヒド類とを、場合により他の繰返し単位を形成し得る重縮合成分とともに、酸性触媒の存在下、水媒質中または水と親水性溶剤との混合媒質中で(共) 重縮合することによって製造することができる。

【0060】前記フェノール類としては、例えば、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール等を挙げることができ、また前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド等を挙げることができる。

【0061】アルカリ可溶性樹脂 (C) 中の式 (7-1) ~ (7-4) で表される繰返し単位の含有率は、場合により含有される前記他の繰返し単位の種類により一概に規定できないが、好ましくは10~100モル%、さらに好ましくは20~100モル%である。アルカリ可溶性樹脂 (C) のMwは、感放射線性樹脂組成物の所望の特性に応じて変化するが、好ましくは1, 000~150, 000、さらに好ましくは3, 000~10

0, 000である。また、アルカリ可溶性樹脂 (C) の Mw/Mn は、通常、1~10、好ましくは1~5である。

【0062】アルカリ可溶性樹脂 (C) は、式 (7-1)、式 (7-4) 等で表されるような炭素-炭素不飽和結合を含有する繰返し単位を有する場合、水素添加物として用いることもできる。この場合の水素添加率は、式 (7-1)、式 (7-4) 等で表される繰返し単位中に含まれる炭素-炭素不飽和結合の、通常、70%以下、好ましくは50%以下、さらに好ましくは40%以下である。この場合、水素添加率が70%を超えると、アルカリ可溶性樹脂 (C) のアルカリ現像液による現像特性が低下するおそれがある。アルカリ可溶性樹脂

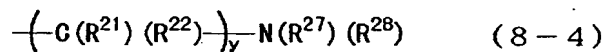
(C) としては、特に、ポリ (ヒドロキシスチレン)、ヒドロキシスチレン/ヒドロキシ- α -メチルスチレン共重合体、ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体等を主成分とする樹脂が好ましい。アルカリ可溶性樹脂

(C) は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0063】〔架橋剤〕第4発明において用いられる成分 (D) は、酸、例えば露光により生じた酸の存在下で、アルカリ可溶性樹脂 (C) を架橋し得る化合物 (以下、「架橋剤 (D)」という。) である。架橋剤 (D) としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂 (C) との架橋反応性を有する1種以上の置換基 (以下、「架橋性置換基」

$$-C(R^{24})=C(R^{25})(R^{26})$$

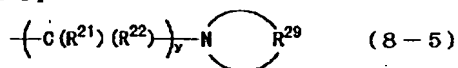
〔式 (8-3) において、 R^{24} 、 R^{25} および R^{26} は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示す。〕



〔式 (8-4) において、 R^{21} および R^{22} は式 (8-2) の R^{21} および R^{22} と同義であり、 R^{27} および R^{28} は独立に炭素原子数1~5のアルキル基を示し、 y は1以上の整数である。〕

【0068】

〔化24〕



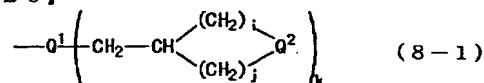
〔式 (8-5) において、 R^{21} および R^{22} は式 (8-2) の R^{21} および R^{22} と同義であり、 R^{29} は酸素原子、硫黄原子または窒素原子のいずれかのヘテロ原子を有し、3~8員環を形成する2価の有機基を示し、 y は1以上の整数である。〕

【0069】このような架橋性置換基の具体例としては、グリシジルオキシ基、グリシジルオキシカルボニル基、グリシジリアルミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチリアルミノメチル基、ジエチリアルミノメチル基、ジメチロールアミノ

基」という。) を有する化合物を挙げることができる。

【0064】架橋剤 (D) における前記架橋性置換基としては、例えば、下記式 (8-1) ~ (8-5) で表される基を挙げることができる。

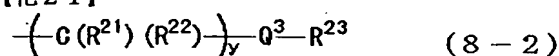
〔化20〕



〔式 (8-1) において、 k は1または2であり、 Q^1 は、 $k=1$ のとき、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ もしくは $-NH-$ を示すか、または $k=2$ のとき、3価の窒素原子を示し、 Q^2 は $-O-$ または $-S-$ を示し、 i は0~3の整数、 j は1~3の整数で、 $i+j=1~4$ である。〕

【0065】

〔化21〕



〔式 (8-2) において、 Q^3 は $-O-$ 、 $-COO-$ または $-CO-$ を示し、 R^{21} および R^{22} は独立に水素原子または炭素原子数1~4のアルキル基を示し、 R^{23} は炭素原子数1~5のアルキル基、炭素原子数6~12のアリール基または炭素原子数7~14のアラルキル基を示し、 y は1以上の整数である。〕

【0066】

〔化22〕

(8-3)

【0067】

〔化23〕

メチル基、ジエチロールアミノメチル基、モルホリノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、ホルミル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基等を挙げることができる。

【0070】架橋剤 (D) としては、上記の架橋性置換基を有する、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ビスフェノールS系エポキシ化合物、ノボラック樹脂系エポキシ化合物、レゾール樹脂系エポキシ化合物、ポリ (ヒドロキシスチレン) 系エポキシ化合物、メチロール基含有メラミン化合物、メチロール基含有ベンゾグアナミン化合物、メチロール基含有尿素化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルコキシアリル基含有メラミン化合物、アルコキシアリル基含有ベンゾグアナミン化合物、アルコキシアリル基含有尿素化合物、アルコキシアリル基含有フェノール化合物、カルボキシメチル基含有メラミン樹脂、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン樹脂、カルボキシメチル基含有尿素樹脂、カルボキシメチル基含有フェノール樹脂、カルボキシメチル基

含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有ベンゾグアナミン化合物、カルボキシメチル基含有尿素化合物、カルボキシメチル基含有フェノール化合物等を挙げることができる。

【0071】これら架橋剤(D)のうち、メチロール基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有メラミン化合物、メトキシメチル基含有フェノール化合物、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物およびアセトキシメチル基含有フェノール化合物が好ましく、さらに好ましくはメトキシメチル基含有メラミン化合物(例えばヘキサメトキシメチルメラミン等)、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物等である。メトキシメチル基含有メラミン化合物は、CYMEL300、CYMEL301、CYMEL303、CYMEL305(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物はCYMEL1174(三井サイアナミッド(株)製)等の商品名で、またメトキシメチル基含有ウレア化合物は、MX290(三和ケミカル(株)製)等の商品名で市販されている。

【0072】架橋剤(D)としては、さらに、アルカリ可溶性樹脂(C)中の酸性官能基に前記架橋性置換基を導入し、架橋剤(D)としての性質を付与した化合物も好適に使用することができる。その場合の架橋性官能基の導入率は、架橋性官能基が導入されるアルカリ可溶性樹脂(C)の種類により一概には規定できないが、アルカリ可溶性樹脂(C)中の全酸性官能基に対して、通常、5~60モル%、好ましくは10~50モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、架橋性官能基の導入率が5モル%未満では、残膜率の低下、パターン蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方60モル%を超えると、現像性が悪化する傾向がある。

【0073】第4発明における架橋剤(D)としては、特に、メトキシメチル基含有グリコールウリル化合物、メトキシメチル基含有ウレア化合物、具体的には、テトラメトキシメチルグリコールウリル、ジメトキシメチルウレア等が好ましい。第4発明において、架橋剤(D)は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0074】第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物を構成する各成分の配合割合も、レジストの所望の特性に応じて変化するが、それらの例を示すと、次のとおりである。第3発明における酸発生剤

(A)の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)100重量部に対して、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が

0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0075】次に、第4発明において、酸発生剤(A)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、0.001~70重量部、好ましくは0.01~50重量部、特に好ましくは0.1~20重量部である。この場合、酸発生剤(A)の配合量が0.001重量部未満では、感度および解像度が低下する傾向があり、一方70重量部を超えると、レジストの塗布性やパターン形状の劣化を来しやすくなる傾向がある。

【0076】また、架橋剤(D)の配合量は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、通常、5~95重量部、好ましくは15~85重量部、特に好ましくは20~75重量部である。この場合、架橋剤(D)の配合量が5重量部未満では、残膜率の低下、パターンの蛇行や膨潤等を来しやすくなる傾向があり、一方95重量部を超えると、現像性が低下する傾向がある。

【0077】第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸発生剤(A)以外の感放射線性酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。また、第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらにアルカリ可溶性樹脂(C)および/または酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤を配合することができ、また第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物に対しては、さらに酸解離性基含有樹脂(B)を配合することができる。

【0078】[他の酸発生剤] 前記他の酸発生剤としては、例えば、スルホンイミド化合物、オニウム塩化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。以下に、これらの他の酸発生剤の例を示す。

【0079】スルホンイミド化合物;スルホンイミド化合物としては、例えば、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、

【0080】N- (n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (n-オクタンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0081】N- (p-トルエンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (p-トルエンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0082】N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0083】N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジ

カルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0084】N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、

【0085】N- (ナフタレンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ナフタレンスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N- [(5-メチル-5-メトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルホニルオキシ] スクシンイミド、N- [(5-メチル-5-メトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) スルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

【0086】N- (ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) フタルイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

【0087】オニウム塩化合物：オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0088】オニウム塩化合物の具体例としては、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムピレンスルホネート、ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム

【0095】ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムピ
レンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニ
ウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ジ(4-クロ
ロフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、
ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホ
ネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム10-
カンファースルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨ
ードニウムn-オクタンスルホネート、ジ(4-クロロ
フェニル)ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼ
ンスルホネート、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウ
ム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジ

【0102】 4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニ

【0109】4, 4'-ビス(ジフェニルスルホニルフ
エニル)スルフィドジ(ピレンスルホネート)、4,
4'-ビス(ジフェニルスルホニルフエニル)スルフィ

ドジ (n-ドデシルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (p-トルエンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (ベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (10-カンファースルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (n-オクタンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート)、4, 4'-ビス (ジフェニルスルホニルフェニル) スルフィドジ (パーフルオロベンゼンスルホネート) 等を挙げることができる。

【0110】スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホンや、これらのα-ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス (フェニルスルホニル) メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

【0111】スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、α-メチロールベンゾイントシレート、α-メチロールベンゾインn-オクタンスルホネート、α-メチロールベンゾインドシルスルホネート等を挙げることができる。

【0112】ジスルホニルジアゾメタン化合物：ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (フェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (2, 4-ジメチルベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、ビス (4-t-ブチルフェニルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-クロロベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、

(シクロヘキシルスルホニル) (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 1-ジメチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (1-メチルエチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (3, 3-ジメチル-1, 5-ジオキサスピロ [5. 5] ドデカン-8-スルホニル) ジアゾメタン、ビス (1, 4-ジオキサスピロ [4. 5] デカン-7-スルホニル) ジアゾメタン

等を挙げることができる。

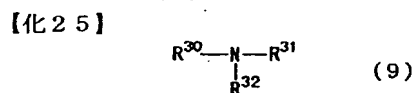
【0113】ヒドラジンスルホネート化合物：ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス (ベンゼン) スルホニルヒドラジン、ビス (p-トルエン) スルホニルヒドラジン、ビス (n-プロパン) スルホニルヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0114】これらの他の酸発生剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。他の酸発生剤の配合割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸発生剤 (A) と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、好ましくは95重量部以下、さらに好ましくは90重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の配合割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が低下する傾向がある。

【0115】〔酸拡散制御剤〕第3発明および第4発明においては、さらに、露光により酸発生剤 (A) あるいは他の酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。

【0116】このような酸拡散制御剤を使用することにより、樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間 (PED) の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0117】このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式 (9)



〔式 (9) において、R³⁰、R³¹およびR³²は独立に水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。〕で表される化合物 (以下、「含窒素化合物 (I)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物 (以下、「含窒素化合物 (II)」という。)、窒素原子を3個以上有するジアミノ重合体 (以下、「含窒素化合物 (III)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環式化合物等を挙げることができる。

【0118】含窒素化合物 (I) としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプ

チルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ノニルアミン、ジ-*n*-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ヘキシルアミン、トリ-*n*-ヘプチルアミン、トリ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ノニルアミン、トリ-*n*-デシルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、*N*-メチルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。

【0119】含窒素化合物(II)としては、例えば、エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、*N*, *N*, *N*', *N*'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。

【0120】含窒素化合物(III)としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、*N*-メチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ペンザアミド、ピロリドン、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

【0121】前記含窒素複素環式化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダ

ゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、*N*-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、1-ピペリジンエタノール、2-ピペリジンエタノール、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0122】これら含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(I)、含窒素複素環式化合物等が好ましい。また、含窒素化合物(I)の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環式化合物の中では、イミダゾール類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0123】酸拡散制御剤の配合量は、酸解離性基含有樹脂(B)またはアルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、好ましくは15重量部以下、さらに好ましくは0.001~10重量部、特に好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下する恐れがある。

【0124】[界面活性剤]前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業製)、ポリフロー(共栄油脂化学工業製)、エフトップ(トーケムプロダクツ製)、メガファック(大日本インキ化学工業製)、フロラード(住友スリーエム製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子製)等の各シリーズを挙げることができる。これらの界面活性剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

【0125】[増感剤]前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)ある

いは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。

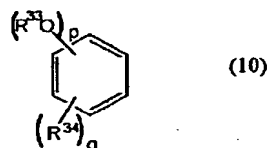
【0126】これらの増感剤は、1種単独または2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0127】〔溶解性制御剤〕溶解性制御剤としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を有する化合物、該化合物中の酸性官能基の水素原子を酸の存在下で解離しうる1種以上の置換基（以下、「酸解離性置換基」という。）で置換した化合物等を挙げることができる。

【0128】前記酸解離性置換基としては、例えば、前記酸解離性基含有樹脂について例示した置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換-n-プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等の酸解離性基と同様の基を挙げることができる。溶解性制御剤は、低分子化合物でも高分子化合物でもよいが、低分子化合物の具体例としては、下記式(10)～(14)で表される化合物等を挙げることができる。

【0129】

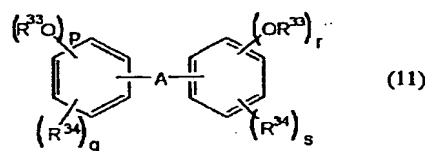
【化26】



〔式(10)において、 R^{33} は水素原子または酸解離性置換基を示し、複数存在する R^{33} は相互に同一でも異なってもよく、 R^{34} は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基または1-ナフチル基を示し、複数存在する R^{34} は相互に同一でも異なってもよく、 p は1以上の整数、 q は0以上の整数で、 $p+q \leq 6$ を満たす。〕

【0130】

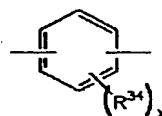
【化27】



〔式(11)において、 R^{33} および R^{34} は式(10)と同義であり、 A は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(R^{35})$ (R^{36})-（但し、 R^{35} および R^{36} は相互に独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、炭素数2～11のアシル基、フェニル基もしくは1-ナフチル基を示す。）または下記式で表される基

【0131】

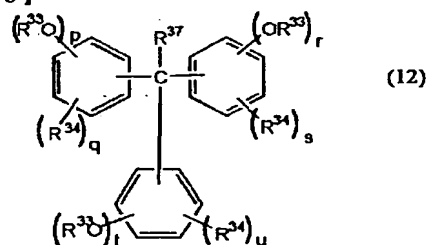
【化28】



（但し、 R^{34} は前記に同じであり、 x は0～4の整数である。）を示し、 p 、 q 、 r および s はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $p+r \geq 1$ を満たす。〕

【0132】

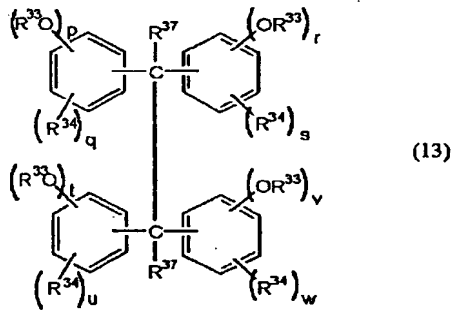
【化29】



〔式(12)において、 R^{33} および R^{34} は式(10)と同義であり、 R^{37} は水素原子、炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基またはフェニル基を示し、 p 、 q 、 r 、 s 、 t および u はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $p+r+t \geq 1$ を満たす。〕

【0133】

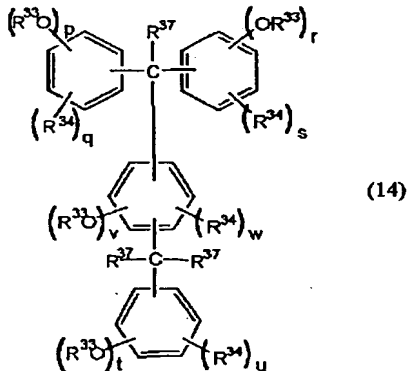
【化30】



〔式(13)において、 R^{33} および R^{34} は式(10)と同義であり、 A は式(12)と同義であり、 R^{37} は式(12)と同義であり、複数存在する R^{37} は相互に同一でも異なってもよく、 p, q, r, s, t, u, v および w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 5$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ を満たす。〕

【0134】

【化31】



〔式(14)において、 R^{33} および R^{34} は式(10)と同義であり、 R^{37} は式(12)と同義であり、複数存在する R^{37} は相互に同一でも異なってもよく、 p, q, r, s, t, u, v および w はそれぞれ0以上の整数で、 $p+q \leq 5$ 、 $r+s \leq 5$ 、 $t+u \leq 5$ 、 $v+w \leq 4$ 、 $p+r+t+v \geq 1$ を満たす。〕
これらの溶解制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0135】〔溶剤〕第3発明のポジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物は、使用時に、固形分濃度が例えば5～50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。

【0136】前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができ、より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエー

テル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、(非)環式ケトン類、アセト酢酸エステル類、ピルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、N, N-ジアルキルホルムアミド類、N, N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、γ-ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪族炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0137】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、イソプロベニルアセテート、イソプロベニルプロピオネート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等を挙げることができる。

【0138】これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、乳酸エステル類、2-ヒドロキシプロピオン酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類等が好ましい。前記溶剤は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、

ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0139】[レジストパターンの形成] 第3発明のボジ型感放射線性樹脂組成物および第4発明のネガ型感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、この加熱処理を「PB」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等が挙げられるが、遠紫外線および荷電粒子線が好ましく、特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）および電子線が好ましい。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0140】露光後は、レジストの見掛けの感度を向上させるために、加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）を行うことが好ましい。この場合の加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変化するが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。

【0141】アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1～10重量%、好ましくは2～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用

する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0142】

【実施例】以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0143】[スルホニルオキシム化合物の合成]

合成例1

反応フラスコ内で、ナトリウムエトキシド2.25gをメタノール100gに溶解し、得られた溶液に塩酸ヒドロキシアミン5.76gを加え、続いて、2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン（ダイキン工業（株）製）12.3gを加えた。反応混合物を60℃で8時間攪拌後、水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿をメタノールに溶解し、水を加えて、再沈処理を行い、2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム12.0gを得た。

【0144】実施例1

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム3.00gをテトラヒドロフラン150gに溶解し、得られた溶液に塩化プロピルスルホニル2.82gを加えた後、室温でトリエチルアミン3.00gを滴下した。反応混合物を室温で10分間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、減圧濃縮して、2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-O-(n-プロピル)スルホニルオキシム3.30gを合成した。この化合物を「P-1」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図1及び図2に示す。

【0145】実施例2

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム3.00gをテトラヒドロフラン150gに溶解し、得られた溶液に塩化メチルスルホニル2.21gを加えた後、室温でトリエチルアミン2.92gを滴下した。反応混合物を室温で10分間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-O-メチルスルホニルオキシム3.52gを合成した。この化合物を、「P-2」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図3及び図4に示す。

【0146】実施例3

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム

3. 00 gをテトラヒドロフラン150 gに溶解し、得られた溶液に塩化カンファースルホニル3. 62 gを加えた後、トリエチルアミン2. 92 gを滴下した。反応混合物を室温で4時間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-*O*-カンファースルホニルオキシム4. 80 gを合成した。この化合物を、「P-3」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量の測定結果を、それぞれ図5及び図6に示す。

【0147】実施例4

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム3. 00 gをテトラヒドロフラン150 gに溶解し、得られた溶液に塩化トシルスルホニル2. 75 gを加えた後、トリエチルアミン2. 92 gを滴下した。反応混合物を室温で5時間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-*O*-(*p*-メチルフェニル)スルホニルオキシム4. 11 gを合成した。この化合物を、「P-4」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図7及び図8に示す。

【0148】実施例5

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム3. 00 gを塩化メチレン300 gに溶解し、得られた溶液にトリフルオロ酢酸無水物11. 0 gを加えた後、ピリジン9. 71 gを滴下した。その後、反応混合物を室温で1時間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾過後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-*O*-トリフルオロメチルスルホニルオキシム4. 20 gを合成した。この化合物を、「P-5」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図9及び図10に示す。

【0149】合成例2

反応フラスコ内で、ナトリウムエトキシド2. 34 gをメタノール100 gに溶解し、得られた溶液にヒドロキシアミン塩酸塩5. 98 gを加え、続いて、2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニルアセトフェノン(ダイキン工業(株)製)13. 0 gを加えた。反応混合物を60℃で8時間攪拌後、水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿をメタノールに溶解し、水を加えて再

沈処理を行い、2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニルアセトフェノンオキシム13. 0 gを得た。

【0150】実施例6

反応フラスコ内で、合成例2で得られた2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニルアセトフェノンオキシム3. 00 gをテトラヒドロフラン150 gに溶解し、得られた溶液に塩化プロピルスルホニル2. 71 gを加えた後、トリエチルアミン2. 88 gを滴下した。その後、反応混合物を室温で10分間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニルアセトフェノン-*O*-(*n*-プロピル)スルホニルオキシム3. 52 gを合成した。この化合物を、「P-6」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図11及び図12に示す。

【0151】実施例7

反応フラスコ内で、合成例2で得られた2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニルアセトフェノンオキシム5. 00 gをテトラヒドロフラン150 gに溶解し、得られた溶液に塩化メチルスルホニル3. 61 gを加えた後、トリエチルアミン4. 79 gを滴下した。その後、反応混合物を室温で10分間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、2, 2-ジフルオロ-2-シクロヘキシルスルホニルアセトフェノン-*O*-メチルスルホニルオキシム3. 50 gを合成した。この化合物を、「P-7」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図13及び図14に示す。

【0152】実施例8

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム3. 00 gをテトラヒドロフラン150 gに溶解し、得られた溶液に塩化イソプロピルスルホニル2. 71 gを加えた後、トリエチルアミン2. 88 gを滴下した。その後、反応混合物を室温で30分間攪拌後、反応液に水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿を濾取後、塩化メチレンに溶かし、5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、塩化メチレンを除去し、2, 2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-*O*-(イソプロピル)スルホニルオキシム2. 7 gを合成した。この化合物を、「P-8」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、そ

れぞれ図15及び図16に示す。

【0153】実施例9

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム10.00gを塩化メチレン92.85gに溶解し、得られた溶液に、既知合成法により合成した塩化ペンタンスルホニル10.96gを加えた後、トリエチルアミン9.75gを滴下した。その後、反応混合物を0℃で30分間攪拌後反応液に水を注ぎ、水洗し塩化メチレンで抽出した。さらに、抽出した塩化メチレン溶液を5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、塩化メチレンを除去し、2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-*O*-(ペンチル)スルホニルオキシム10.15gを合成した。この化合物を、「P-9」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図17及び図18に示す。

【0154】実施例10

反応フラスコ内で、合成例1で得られた2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノンオキシム10.00gを塩化メチレン92.85gに溶解し、得られた溶液に、既知合成法により合成した塩化ヘキサンスルホニル11.26gを加えた後、トリエチルアミン9.26gを滴下した。その後、反応混合物を0℃で30分間攪拌後反応液に水を注ぎ、水洗し塩化メチレンで抽出した。さらに、抽出した塩化メチレン溶液を5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、塩化メチレンを除去し、2,2-ジフルオロ-2-フェニルスルホニルアセトフェノン-*O*-(ヘキシル)スルホニルオキシム12.05gを合成した。この化合物を、「P-10」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図19及び図20に示す。

【0155】合成例3

反応フラスコ内で、ナトリウムエトキシド3.10gをメタノール142.37gに溶解し、得られた溶液にヒドロキシアミン塩酸塩21.05gを加え、続いて、2,2-ジフルオロ-2-メチルスルホニル-4'-メチルアセトフェノン(ダイキン工業(株)製)20.00gを加えた。反応混合物を60℃で17時間攪拌後、水を注ぎ、沈殿を析出させた。当該沈殿をメタノールに溶解し、水を加えて再沈処理を行い、2,2-ジフルオロ-2-メチルスルホニル-4'-メチルアセトフェノンオキシム19.00gを得た。

【0156】実施例11

反応フラスコ内で、合成例3で得られた2,2-ジフルオロ-2-メチルスルホニル-4'-メチルアセトフェノンオキシム10.00gを塩化メチレン409.47gに溶解し、得られた溶液に、既知合成法により合成した塩化ペンタンスルホニル12.22gを加えた後、トリエチルアミン10.89gを滴下したその後、反応混合物を0℃で60分間攪拌後反応

液に水を注ぎ、水洗し塩化メチレンで抽出した。さらに抽出した塩化メチレン溶液を5%炭酸水素ナトリウム水溶液、5%シュウ酸水溶液及び水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濃縮して、塩化メチレンを除去し、2,2-ジフルオロ-2-メチルスルホニル-4'-メチルアセトフェノン-*O*-(ペンチル)スルホニルオキシム13.65gを合成した。この化合物を、「P-11」とする。得られた化合物の¹H-NMR分析、質量分析の測定結果を、それぞれ図21及び図22に示す。

【0157】得られた化合物(P-1)～(P-11)の¹H-NMR分析は、JNM-EX270装置(日本電子製)で測定した(溶媒、CDCl₃)。質量分析は、下記の条件で行った。

装置 : 日本電子株式会社製JMS-AX505W型質量分析計

エミッター電流 : 5mA (使用ガス : Xe)

加速電圧 : 3.0kV

ION MULTI : 1.3

イオン化法 : 高速原子衝撃法(FAB)

検出イオン : カチオン(+)

測定質量範囲 : 20~1500m/z

スキャン : 30sec

分解能 : 1500

マトリックス : 3-ニトロベンジルアルコール

【0158】実施例12~37、比較例1~3(実施例36~37、比較例3はネガ型感放射線性樹脂組成物に関する)

表1、表2(但し、部は重量に基づく)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのテフロン(登録商標)製メンブレンフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。

【0159】次いで、各組成物溶液を、シリコンウエハー上に回転塗布したのち、表3、表4に示す温度と時間にてPEBを行って、膜厚0.5μmのレジスト被膜または膜厚0.1μm(但し、F₂エキシマレーザーで露光する場合)のレジスト被膜を形成した。このレジスト被膜に、KrFエキシマレーザー照射装置(商品名NSR-2005 EX8A、(株)ニコン製)を用い、KrFエキシマレーザー(波長248nm)をマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。また一部の実施例では、KrFエキシマレーザーに替えて、簡易型の電子線直描装置(50KeV)(商品名HL700D-M(電流密度4.5A)、(株)日立製作所製)を用い、電子線の露光量を変えて露光するか、あるいは簡易型のF₂エキシマレーザー照射装置(Exitech社製)を用い、F₂エキシマレーザーをマスクパターンを介し露光量を変えて露光した。露光後、表2、表5に示す温度と時間にてPEBを行った。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用い、23℃で60秒間現像したのち、水で30秒間

洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。

【0160】各実施例および比較例の評価結果を、表5、表6に示す。但し、F₂エキシマレーザーで露光した場合は、レジスト皮膜の膜厚が極めて薄いため、感度および解像度のみを示した。

【0161】ここで、各レジストの評価は、下記の要領で実施した。

感度

シリコンウェハー上に形成したレジスト被膜に露光量を変えて露光したのち、直ちに露光後ベークを行い、次いでアルカリ現像したのち、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成したとき、線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【0162】解像度

最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法(μm)を解像度とした。

パターン形状

シリコンウェハー上に形成した線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbとを、走査型電子顕微鏡を用いて測定して、

$$0.85 \leq Lb/La \leq 1$$

を満足するものを、パターン形状が「良」とし、この条件を満たさないものを、パターン形状が「不可」とした。

【0163】掘引き

最適露光量で露光してシリコンウェハー上に形成した線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)のパターン形状が「良」となる組成物について、窒化シリコン基板を用いて同様にレジストパターンを形成し、得られた線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)の方形断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察して、図23に示すLcとLdを測定し、

$$Lc/Ld < 0.05$$

を満足するものを、掘引きが「良」とし、この条件を満たさないものを、掘引きが「不可」とした。

【0164】ナノエッジラフネス

設計線幅0.25μmのライン・アンド・スペースパターン(1L1S)のラインパターンを走査型電子顕微鏡にて観察し、図24に示すように、該ラインパターンの横側面に沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と設計線幅0.25μmとの差ΔCDを測定して、下記基準で評価した。図24において、(イ)はレジストパターンの平面図、(ロ)はレジストパターンの側面図であり、凹凸は実際より誇張されている。

ΔCDが0.01μm未満：良好

ΔCDが0.01μm以上：不良

【0165】各実施例および比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

(I) ポジ型感光放射線性樹脂組成物

他の酸発生剤(a)

a-1: トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

a-2: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート

a-3: ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

a-4: ビス(シクロヘキシルスルフォニル)ジアゾメタン

【0166】a-5: ビス(1, 4-ジオキサスピロ

[4. 5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン

a-6: ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタン

a-7: N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシミド

【0167】樹脂(B)

B-1: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の34モル%が1-エトキシエチル基で置換された樹脂(Mw=9,000、Mw/Mn=1.9)

B-2: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%が1-エトキシエチル基で置換され、8モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂(Mw=10,000、Mw/Mn=1.1)

B-3: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の23モル%が1-エトキシエチル基で置換され、10モル%がt-ブチル基で置換された樹脂(Mw=12,000、Mw/Mn=1.2)

【0168】B-4: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の30モル%が1-シクロヘキシルオキシエチル基で置換された樹脂(Mw=18,000、Mw/Mn=1.9)

B-5: p-ヒドロキシスチレン/スチレン/p-t-ブトキシスチレン共重合体(共重合モル比=72:5:23、Mw=16,000、Mw/Mn=1.7)

B-6: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の26モル%がt-ブトキシカルボニル基で置換された樹脂(Mw=9,000、Mw/Mn=1.9)

【0169】B-7: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の25モル%がt-ブトキシカルボニルメチル基で置換された樹脂(Mw=25,000、Mw/Mn=1.2)

B-8: ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の32モル%がt-ブチル基で置換された樹脂(Mw=15,000、Mw/Mn=1.9)

7)

B-9: p-ヒドロキシスチレン/スチレン/アクリル酸
t-ブチル共重合体 (共重合モル比=60:20:20、 $M_w=12,500$ 、 $M_w/M_n=1.8$)

B-10: p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン/2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオール
ジアクリレート共重合体 (共重合モル比=72:25:3、 $M_w=30,000$ 、 $M_w/M_n=4.3$)

B-11: p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキシスチレン/アクリル酸 t-ブチル共重合体 (共重合モル比=70:15:15、 $M_w=16,000$ 、 $M_w/M_n=1.9$)

【0170】溶解制御剤

E-1: ジフェノール酸

E-2: 2-ヒドロキシベンゾフェノン

酸拡散制御剤

F-1: n-ドデシルジメチルアミン

F-2: トリ-n-ヘキシルアミン

F-3: 2-ベンジルピリジン

F-4: 2-フェニルベンズイミダゾール

F-5: トリエタノールアミン

F-6: トリ-n-オクチルアミン

【0171】溶剤

S-1: 乳酸エチル

S-2: エトキシプロピオン酸エチル

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

S-4: 2-ヘプタノン

【0172】〔II〕ネガ型感放射線性樹脂組成物

他の酸発生剤 (a)

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

アルカリ可溶樹脂 (C)

C-1: ポリ (p-ヒドロキシスチレン) ($M_w=7,500$)

C-2: p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体 (共重合モル比=80:20、 $M_w=4,000$)

【0173】架橋剤 (D)

D-1: ジメトキシメチルウレア (商品名MX290、三和ケミカル (株) 製)

D-2: テトラメトキシメチルグリコールウリル (商品名CYMEL1174、三井サイアナミッド (株) 製)

酸拡散制御剤

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

溶剤

〔I〕ポジ型感放射線性樹脂組成物に用いた化合物と同様のものを用いた。

【0174】

【表1】

実施例	酸発生剤 (部)		樹脂(B) (部)	溶解剤 (部)	酸拡散剤 (部)	溶剤 (部)
	A成分	a成分				
12	P-1(3)	-	B-1(65) B-6(35)	-	F-2(0.81)	S-3(650)
13	P-7(4)	-	B-1(65) B-6(35)	-	F-2(1.14)	S-3(650)
14	P-2(3.5)	-	B-1(70) B-8(30)	-	F-1(1.05)	S-1(195) S-3(455)
15	P-6(3)	-	B-1(70) B-8(30)	-	F-1(0.92)	S-1(195) S-3(455)
16	P-8(3.5)	-	B-1(70) B-8(30)	-	F-1(1.07)	S-1(195) S-3(455)
17	P-2(1)	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.52) F-4(0.28)	S-1(455) S-2(195)
18	P-3(1)	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.48) F-4(0.18)	S-1(455) S-2(195)
19	P-4(4) P-7(2)	-	B-6(80) B-7(20)	-	F-3(0.67)	S-1(195) S-3(455)
20	P-3(2)	-	B-6(100)	-	F-4(0.26) F-5(0.25)	S-1(455) S-2(195)
21	P-3(3) P-4(2)	-	B-2(100)	E-1(5)	F-5(0.91)	S-1(195) S-3(455)
22	P-7(2.5)	-	B-3(100)	-	F-5(0.32) F-6(0.44)	S-1(195) S-3(455)
23	P-1(4.5)	-	B-4(70) B-6(30)	-	F-1(1.21)	S-1(195) S-3(455)
24	P-6(3)	a-7(6)	B-5(100)	-	F-4(0.78)	S-1(455) S-3(195)
25	P-5(1.5)	a-2(3) a-7(3)	B-11(100)	-	F-3(0.22) F-4(0.47)	S-1(455) S-2(195)
26	P-2(3)	a-2(1)	B-1(50) B-6(50)	E-2(5)	F-4(0.41) F-6(0.21)	S-4(650) S-4(650)
27	P-6(3)	a-2(1)	B-1(50) B-6(50)	E-2(5)	F-4(0.25) F-6(0.43)	S-4(650) S-4(650)
28	P-4(2)	a-1(1) a-7(6)	B-10(100)	-	F-4(0.81)	S-1(455) S-3(195)
29	P-1(2) P-3(2)	a-6(2)	B-2(100)	-	F-3(1.17)	S-3(650)
30	P-7(4)	a-1(0.5) a-4(2)	B-3(100)	-	F-1(1.06)	S-1(195) S-3(455)
31	P-2(2.5) P-3(1.5)	a-2(1) a-5(2)	B-2(60) B-3(40)	-	F-4(0.57) F-5(0.38)	S-1(195) S-3(455)
32	P-7(4)	a-1(2)	B-5(100)	-	F-1(0.82) F-5(0.30)	S-1(455) S-3(195)
33	P-9(5)	-	B-3(100)	-	F-4(0.1)	S-3(455) S-1(195)
34	P-10(5)	-	B-3(100)	-	F-4(0.1)	S-3(455) S-1(195)
35	P-6(3)	a-1(2)	B-1(80) B-6(20)	-	F-6(1.21)	S-1(195) S-3(455)
比較例 1	-	a-4(6)	B-1(65) B-6(35)	-	F-6(0.42)	S-3(650)
2	-	a-2(2) a-3(2)	B-9(100)	-	F-2(0.35)	S-1(455) S-2(195)

【0175】

【表2】

実施例	酸発生剤 (部)		アルカリ可溶 樹脂(C) (部)	架橋剤(D) (部)	酸拡散剤 (部)	溶剤 (部)
	A成分	a成分				
36	P-1(2) P-7(2)	-	C-1(50) C-2(50)	D-1(7)	F-1(132)	S-1(420) S-2(180)
37	P-2(5)	-	C-1(50) C-2(50)	D-2(7)	F-2(1.25)	S-1(420) S-2(180)
比較例 3	-	a-1(3)	C-1(50) C-2(50)	D-1(7)	F-6(0.50)	S-1(420) S-2(180)

【0176】

【表3】

	PB		露光光源	PEB	
	温度(℃)	時間(秒)		温度(℃)	時間(秒)
実施例					
36	90	90	KrF エキシマレーザ	100	90
37	90	90	KrF エキシマレーザ	90	90
比較例					
3	90	90	KrF エキシマレーザ	90	90

【0177】

【表4】

実施例	PB		露光光源	PEB	
	温度(°C)	時間(秒)		温度(°C)	時間(秒)
12	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
13	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
14	100	90	KrF エキシマレーザ	110	60
15	100	90	KrF エキシマレーザ	110	60
16	100	90	KrF エキシマレーザ	110	60
17	130	90	KrF エキシマレーザ	130	90
18	130	90	KrF エキシマレーザ	130	90
19	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
20	100	90	KrF エキシマレーザ	100	90
21	100	90	KrF エキシマレーザ	100	90
22	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
23	100	90	KrF エキシマレーザ	100	90
24	130	60	KrF エキシマレーザ	130	90
25	130	60	KrF エキシマレーザ	120	90
26	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
27	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
28	130	90	KrF エキシマレーザ	130	90
29	100	60	KrF エキシマレーザ	110	60
30	100	90	KrF エキシマレーザ	100	90
31	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
32	130	90	電子線	110	90
33	100	90	電子線	110	90
34	100	90	電子線	110	90
35	100	90	F ₂ エキシマレーザ	110	90
比較例					
1	100	90	KrF エキシマレーザ	110	90
2	130	90	KrF エキシマレーザ	110	90

【0178】

【表5】

	強度	解像度 (μm)	パターン形状	据引き	ラフネス
実施例					
12	31mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
13	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
14	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
15	31mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
16	33mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
17	33mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
18	34mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
19	32mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
20	32mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
21	34mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
22	31mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
23	34mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
24	34mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
25	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
26	33mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
27	31mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
28	34mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
29	35mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	良好
30	32mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
31	33mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	良好
32	4.2 $\mu\text{C/cm}^2$	0.10 μm	良	良	良好
33	4.8 $\mu\text{C/cm}^2$	0.10 μm	良	良	良好
34	4.8 $\mu\text{C/cm}^2$	0.10 μm	良	良	良好
35	21mJ/cm ²	0.21 μm	良	良	-
比較例					
1	36mJ/cm ²	0.22 μm	良	良	不良
2	34mJ/cm ²	0.23 μm	良	不可	不良

【0179】

【表6】

	強度	解像度 (μm)	パターン形状	ラフネス
実施例				
36	42mJ/cm ²	0.22 μm	良	良好
37	44mJ/cm ²	0.22 μm	良	良好
比較例				
3	45mJ/cm ²	0.22 μm	良	不可

【0180】

【発明の効果】本発明のスルホニルオキシム化合物は、活性放射線、例えばKrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザあるいはF₂エキシマレーザ、EUVに代表される遠紫外線、あるいは電子線等に感応する酸発生剤として、優れた熱安定性ならびに保存安定性を有している。また、これを感放射線性酸発生剤として用いた、ポジ型感放射線性樹脂組成物、及びネガ型感放射線性樹脂組成物からは、高感度であり、かつ表面ならびに側壁の平滑性に優れたレジストパターンが得られる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型レジストとして極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図2】実施例1で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図3】実施例2で得たスルホニルオキシム化合物の¹

H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図4】実施例2で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図5】実施例3で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図6】実施例3で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図7】実施例4で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図8】実施例4で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図9】実施例5で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図10】実施例5で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図11】実施例6で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図12】実施例6で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図13】実施例7で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図14】実施例7で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図15】実施例8で得たスルホニルオキシム化合物の¹H-NMR分析の測定結果を示す図である。

【図16】実施例8で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図17】実施例9で得たスルホニルオキシム化合物の

^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。

【図18】実施例9で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図19】実施例10で得たスルホニルオキシム化合物の ^1H -NMR分析質量分析の測定結果を示す図である。

【図20】実施例10で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

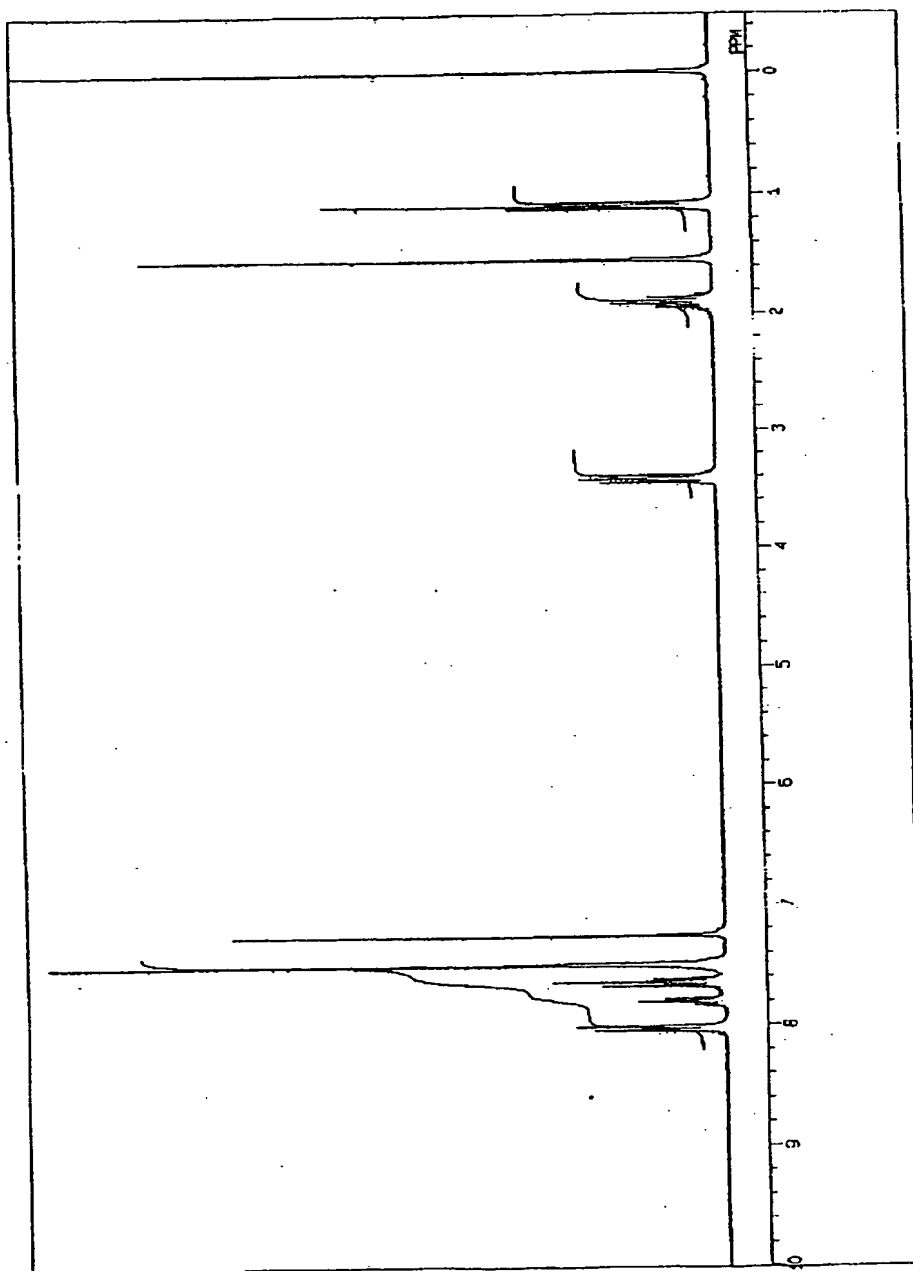
【図21】実施例11で得たスルホニルオキシム化合物の ^1H -NMR分析の測定結果を示す図である。

【図22】実施例11で得たスルホニルオキシム化合物の質量分析の測定結果を示す図である。

【図23】裾引きの評価要領を説明する図である。

【図24】ナノエッジラフネスの評価要領を説明する図である。

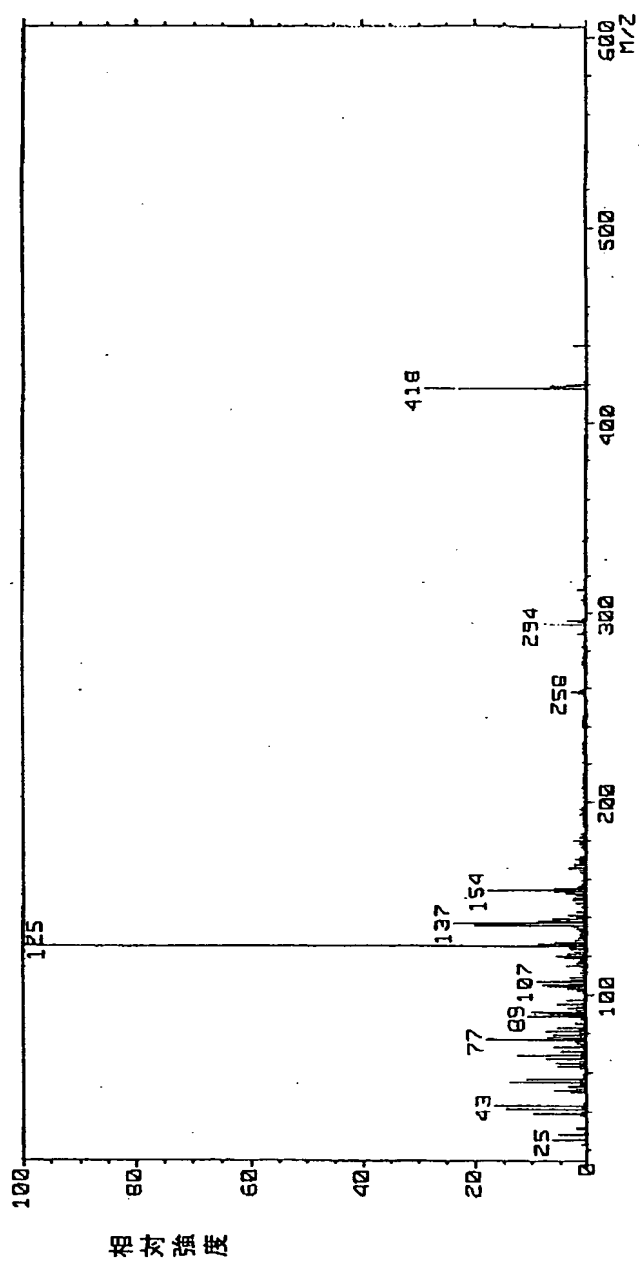
【図1】



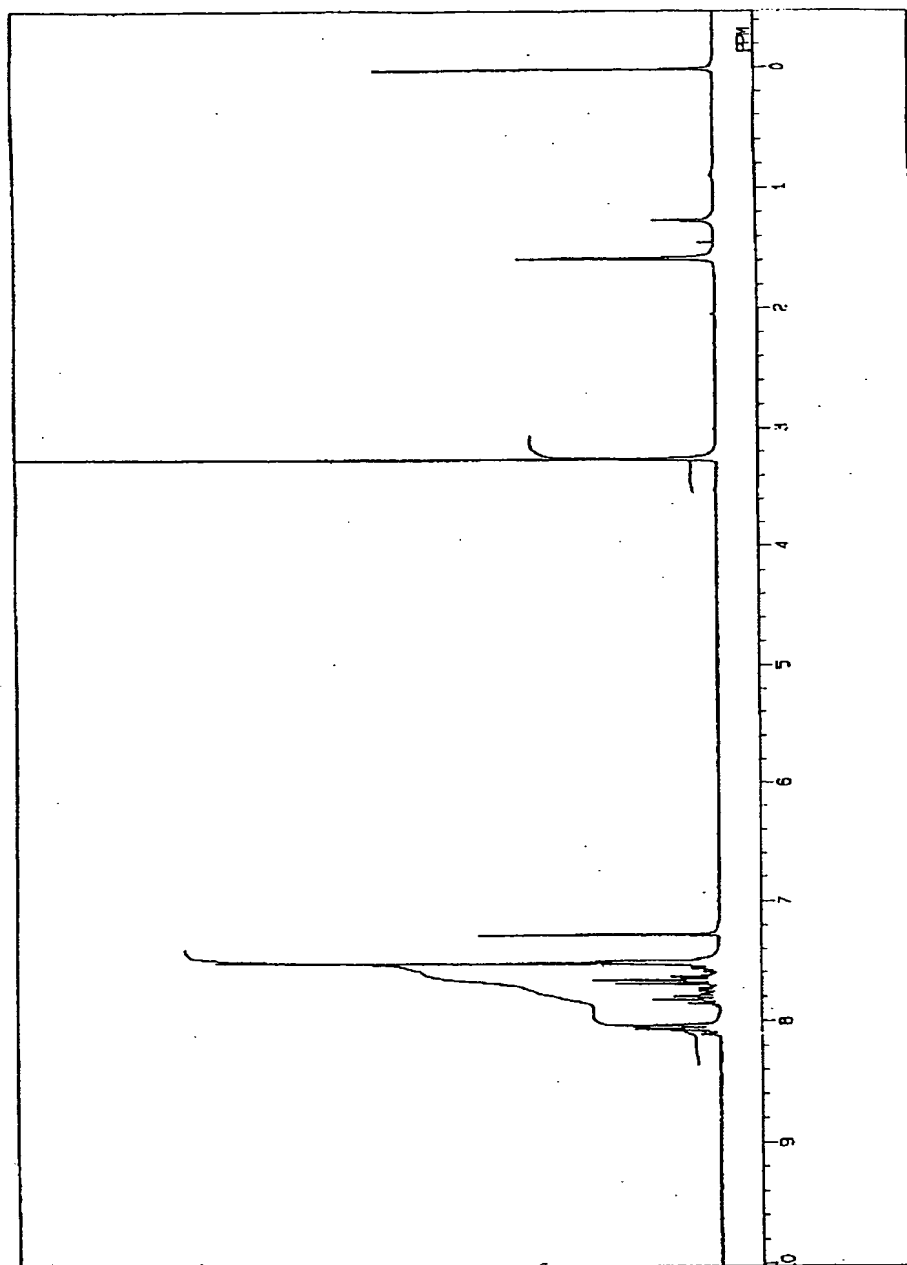
(33)

特開平15-137860

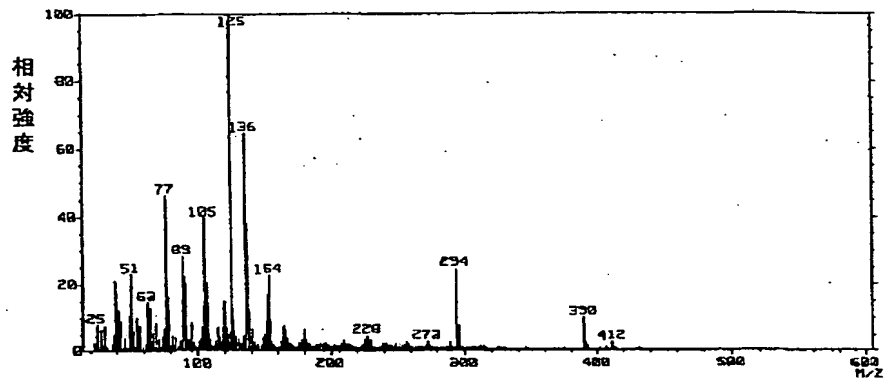
【図2】



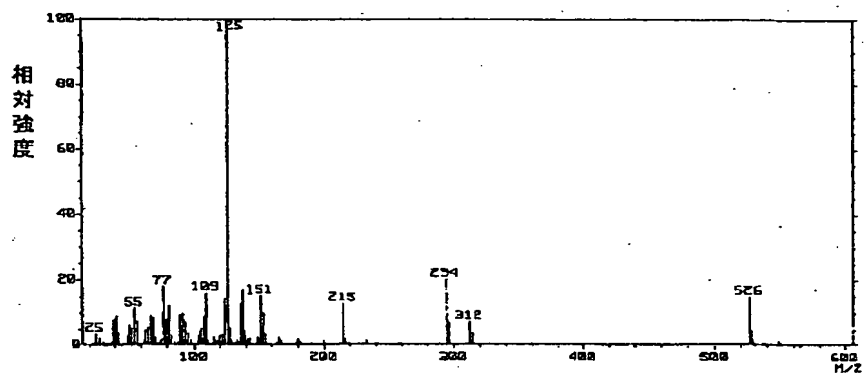
【図3】



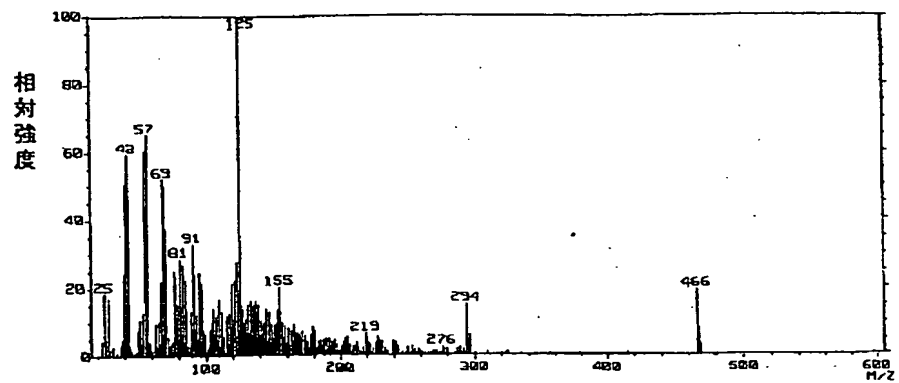
【図4】



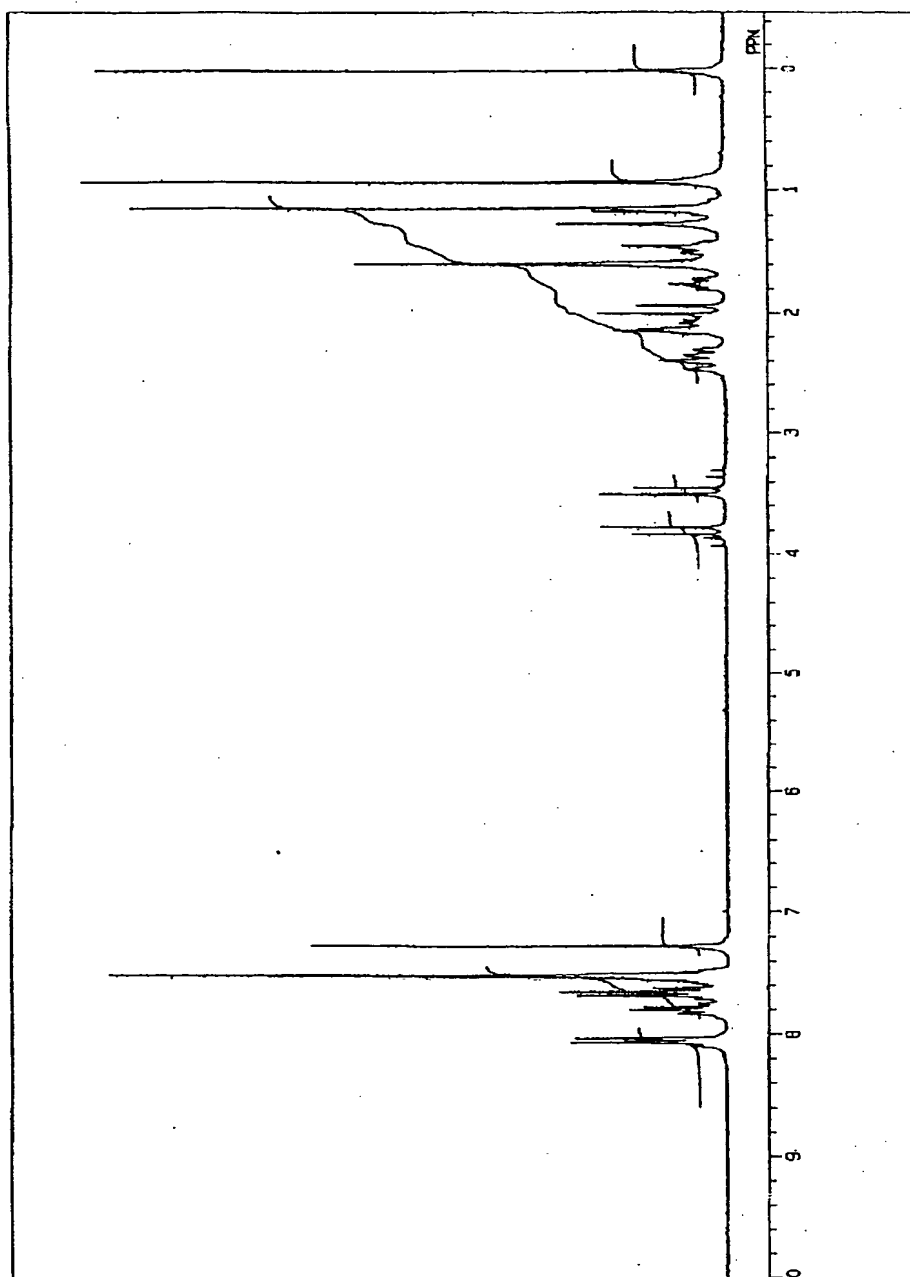
【図6】



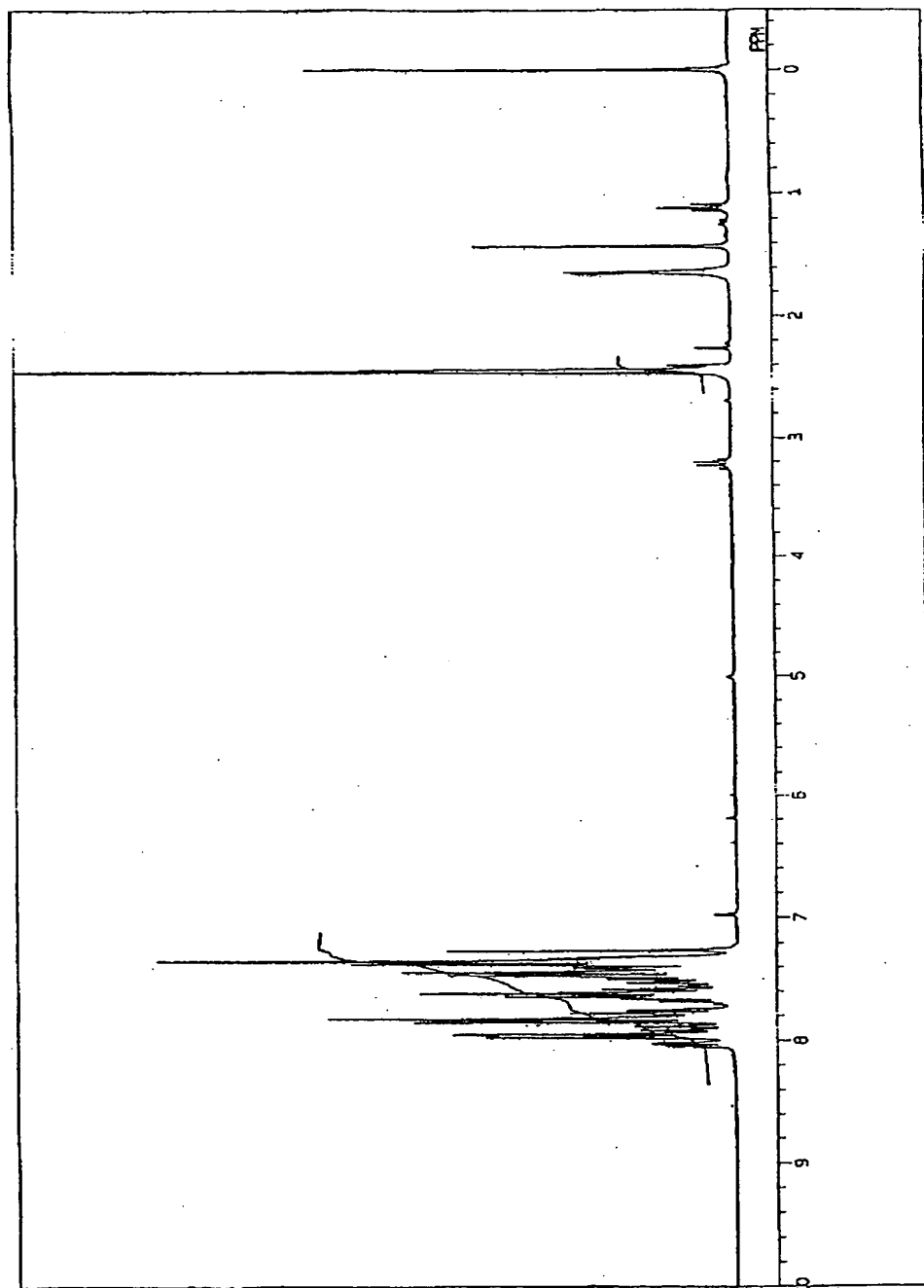
【図8】



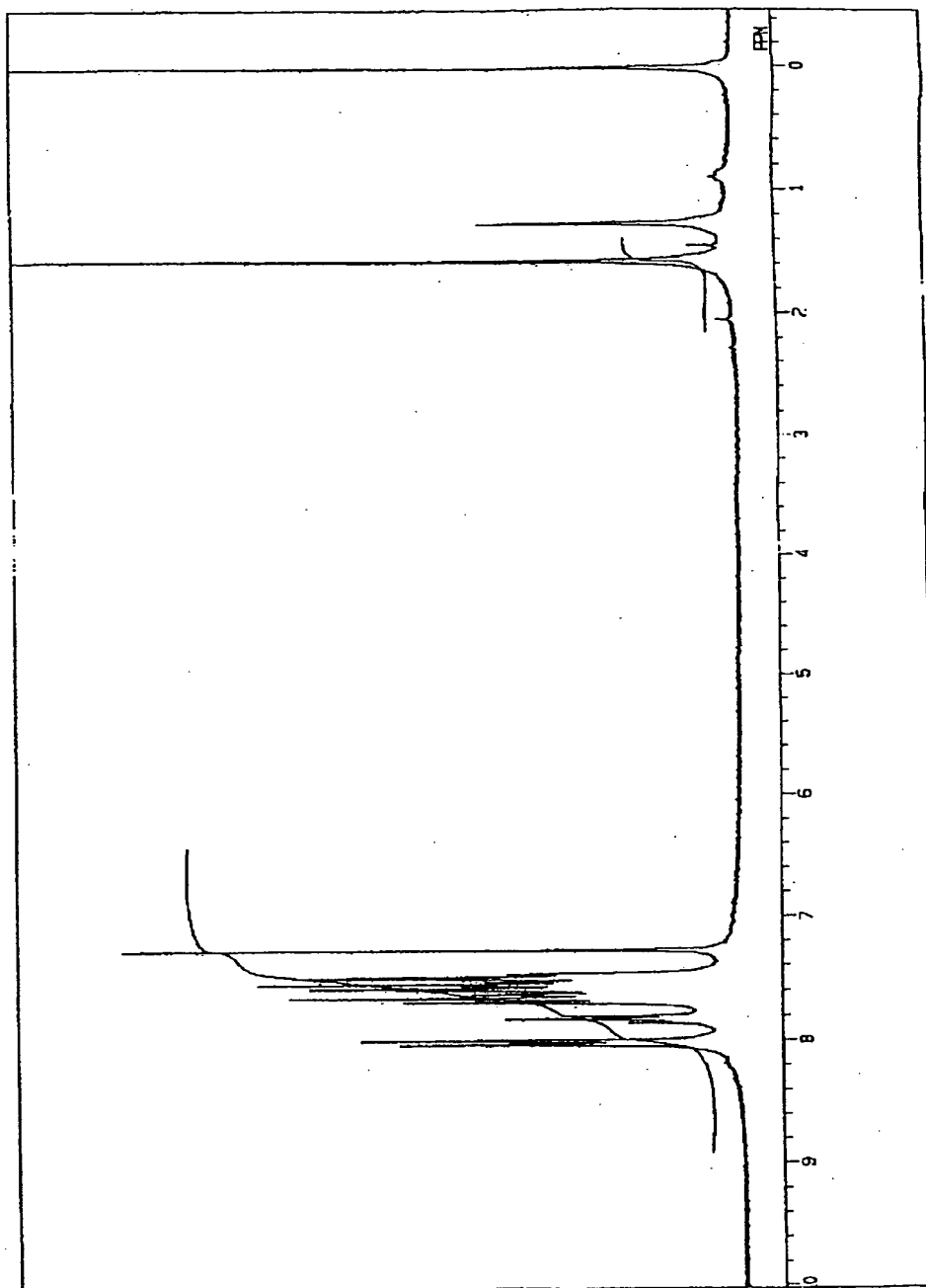
【図5】



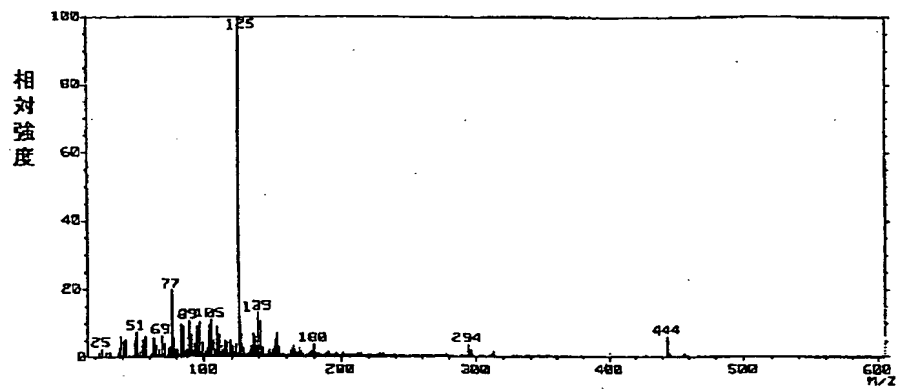
【図7】



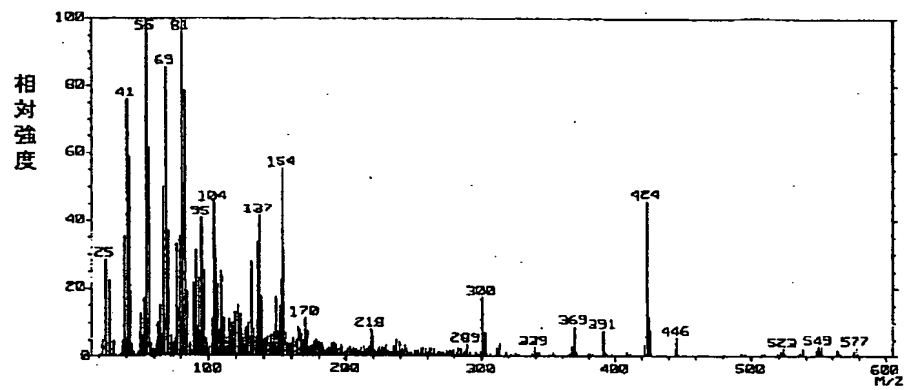
【図9】



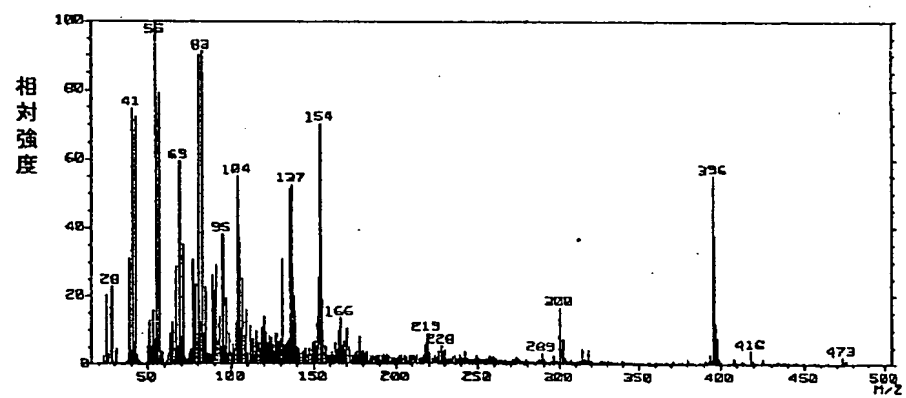
【図10】



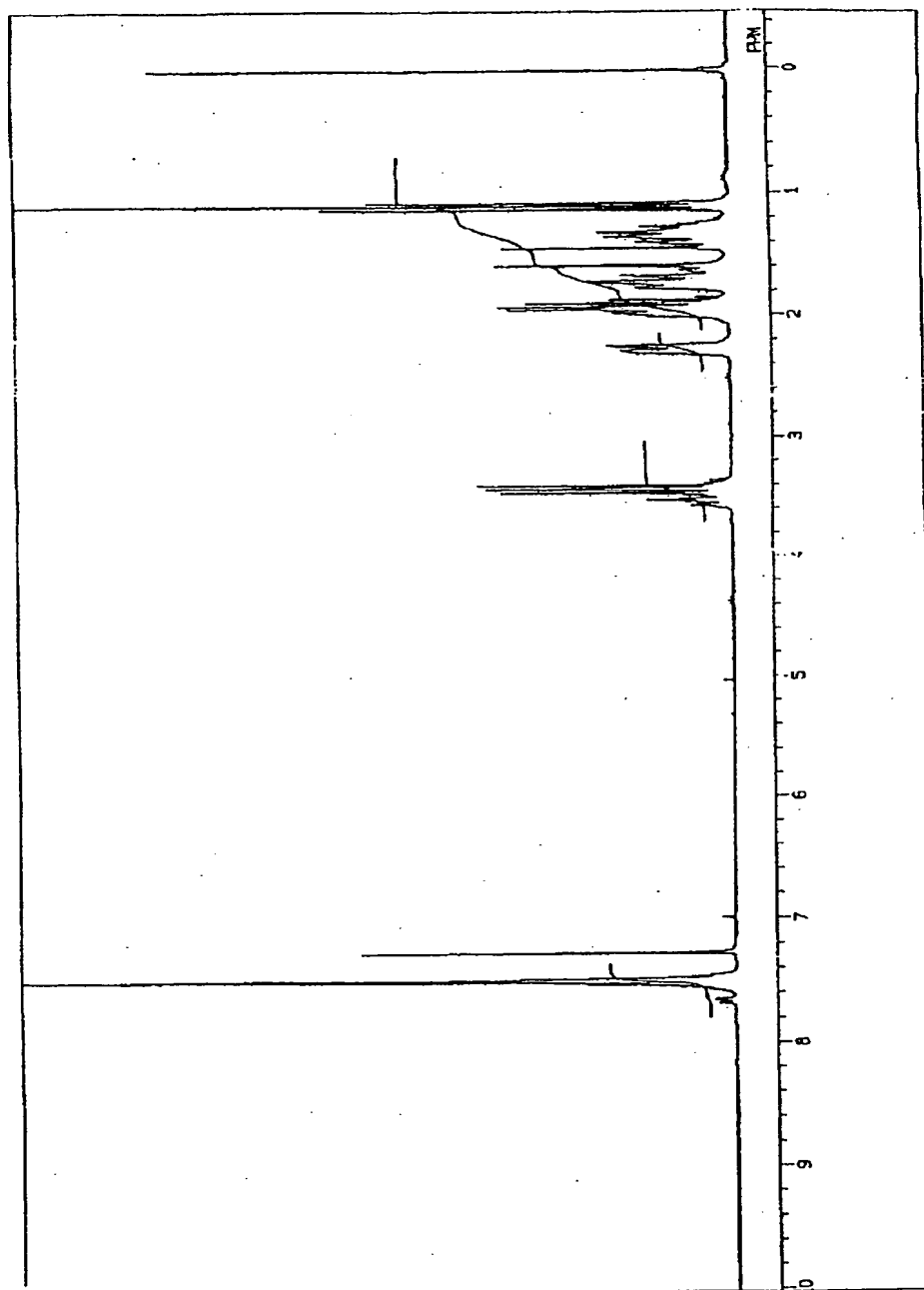
【図12】



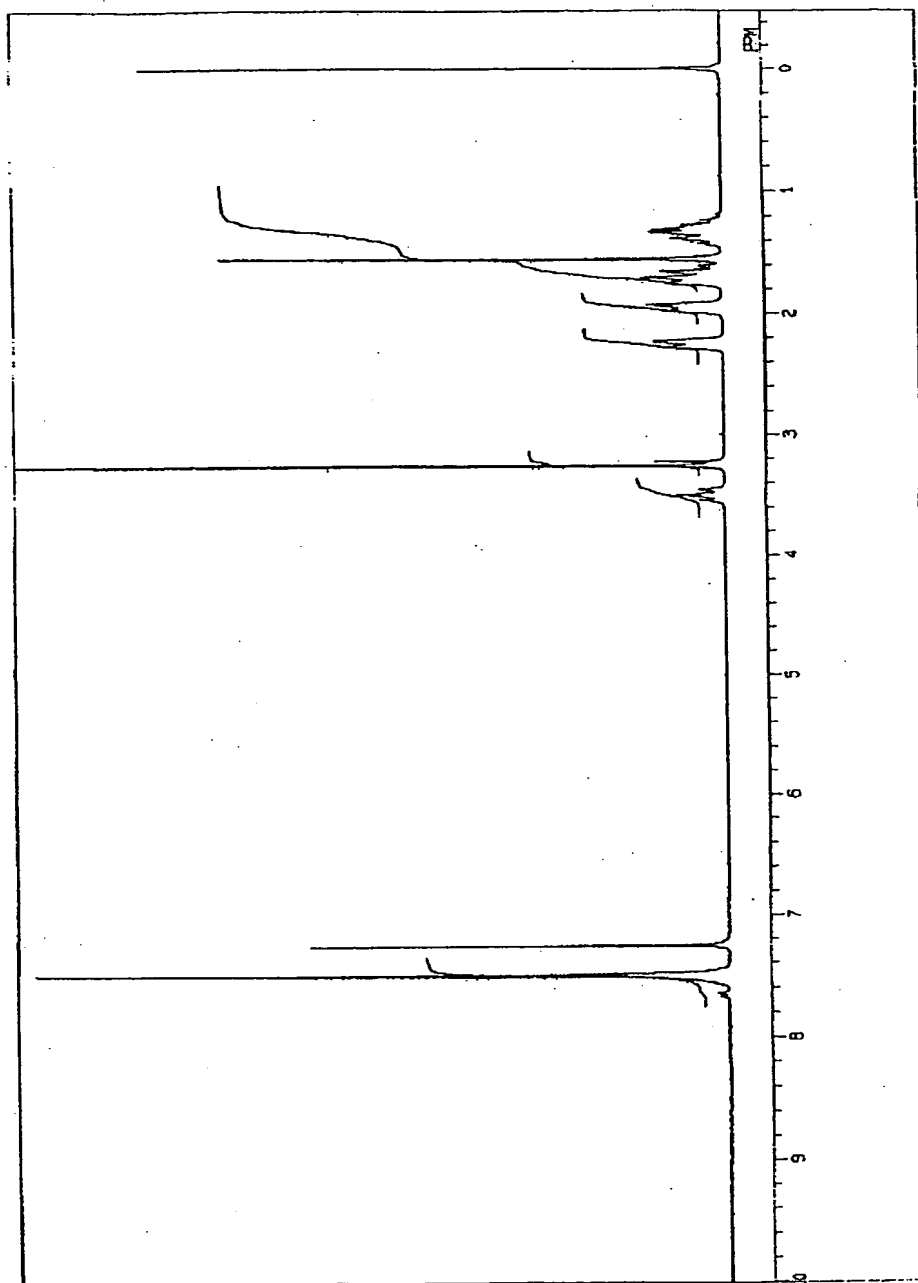
【図14】



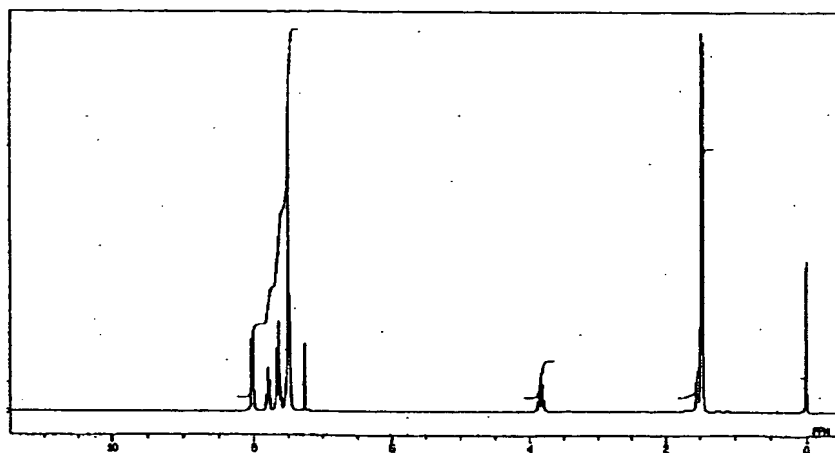
【図11】



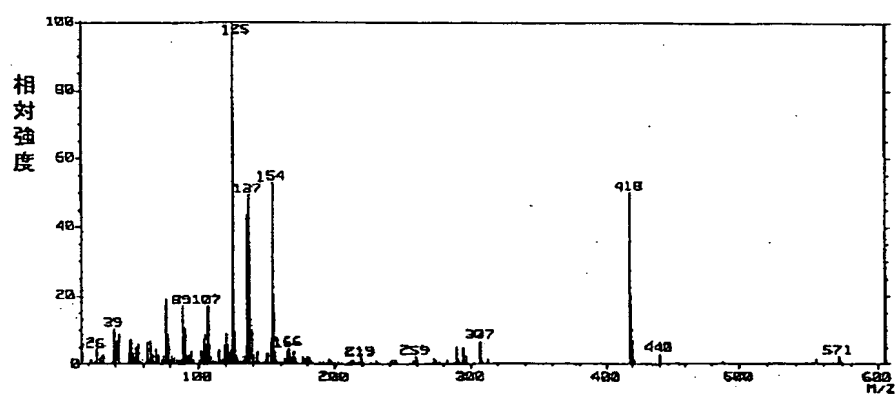
【図13】



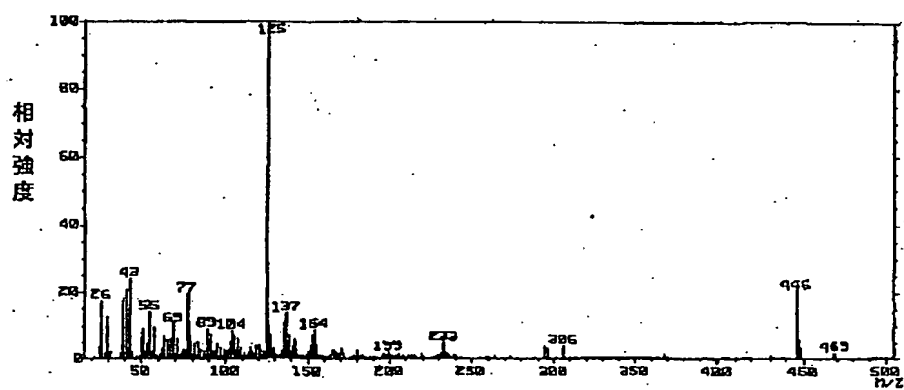
【図15】



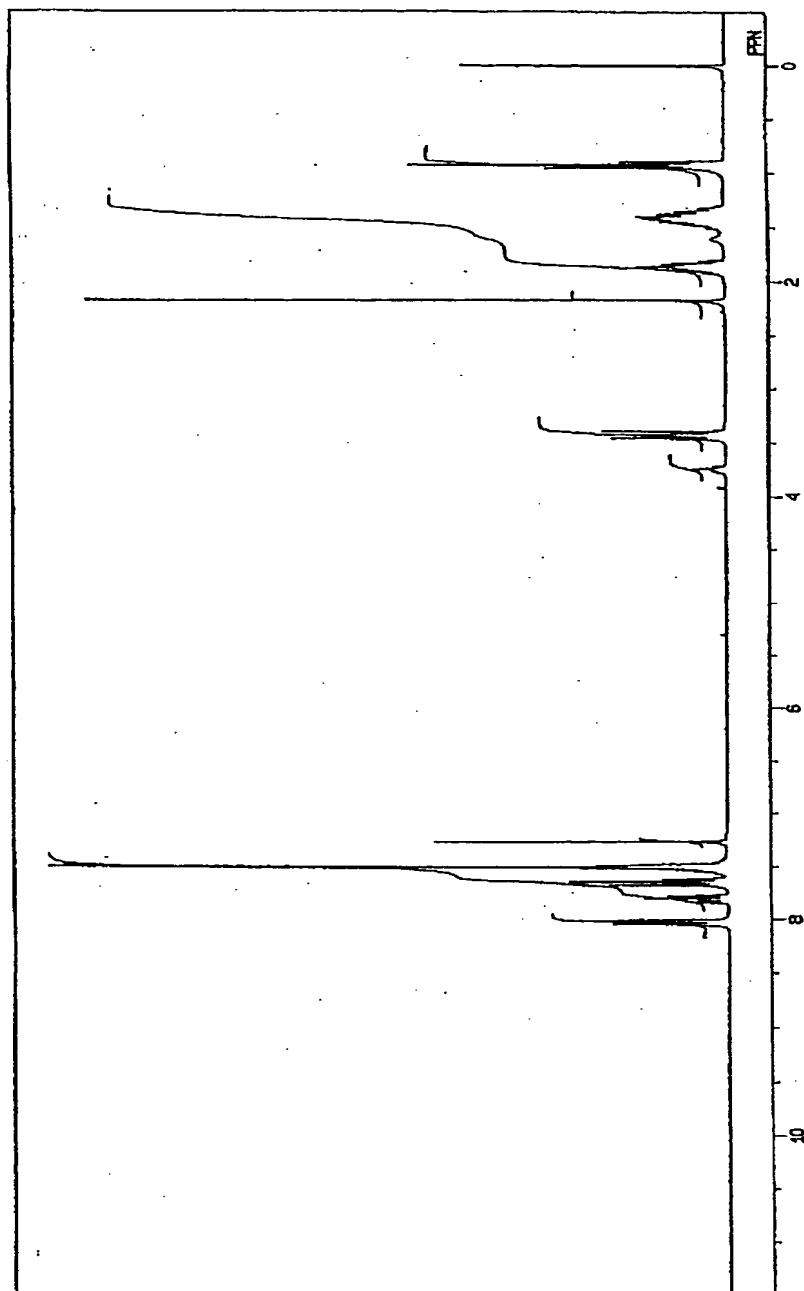
【図16】



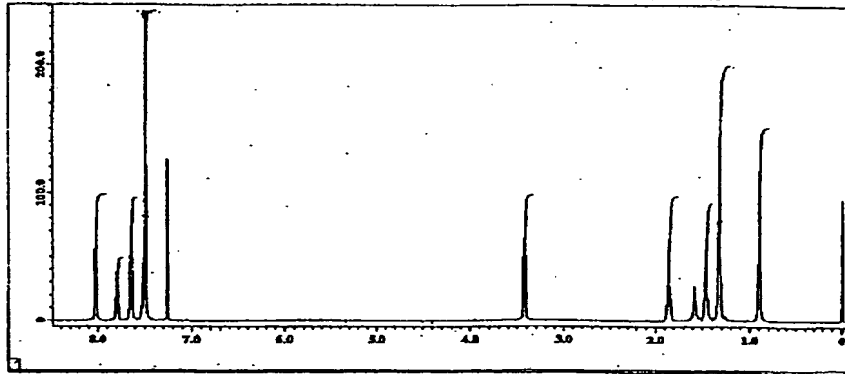
【図18】



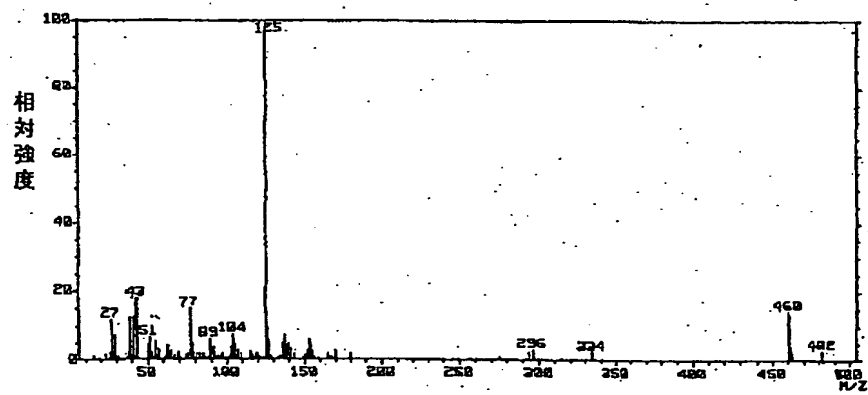
【図17】



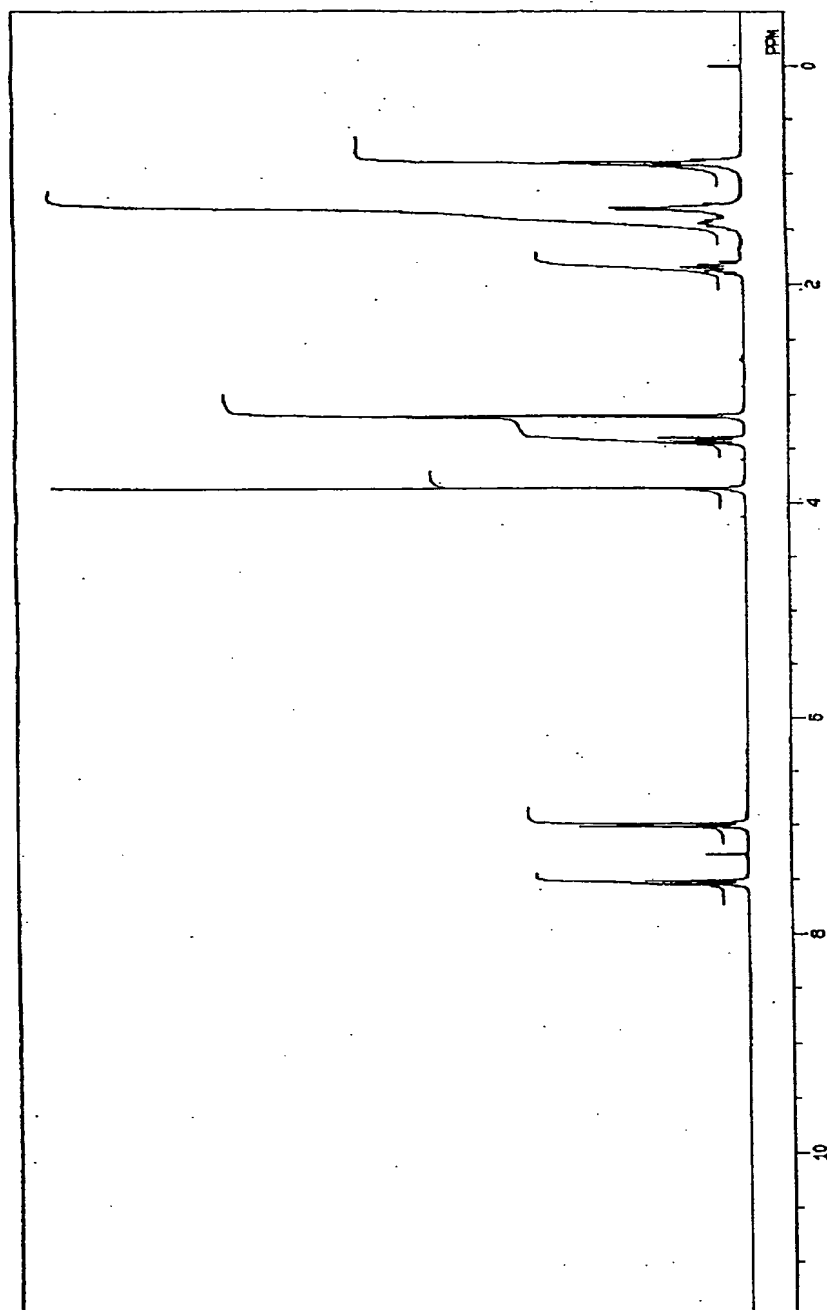
【図19】



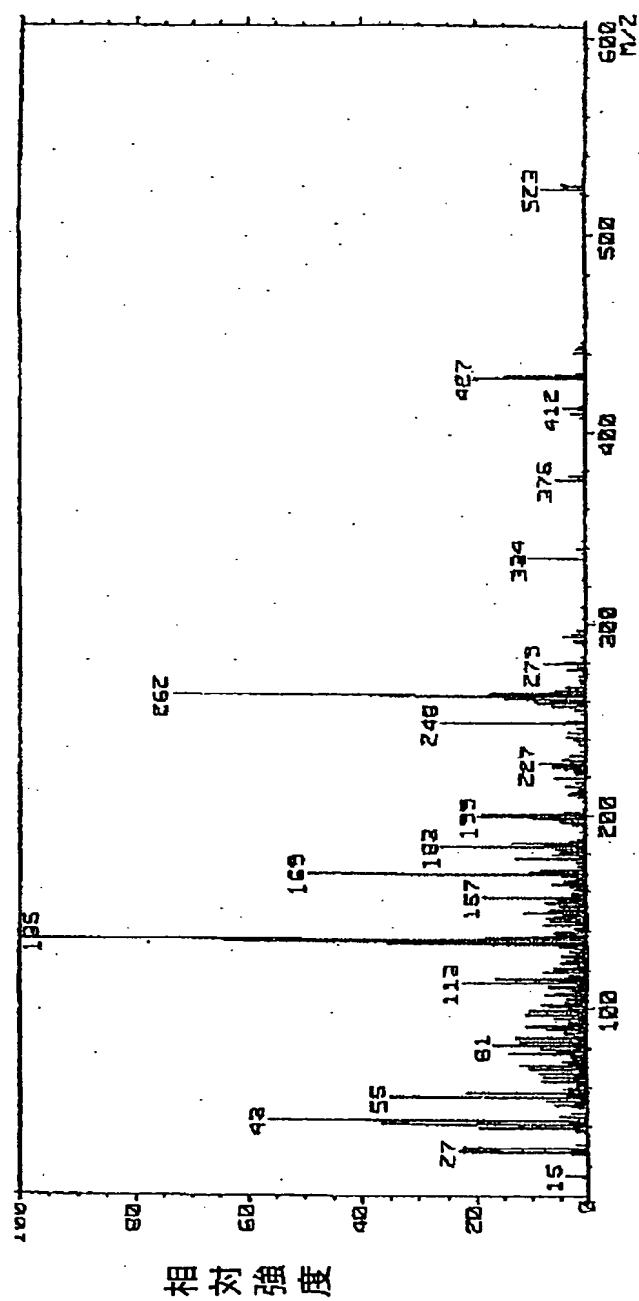
【図20】



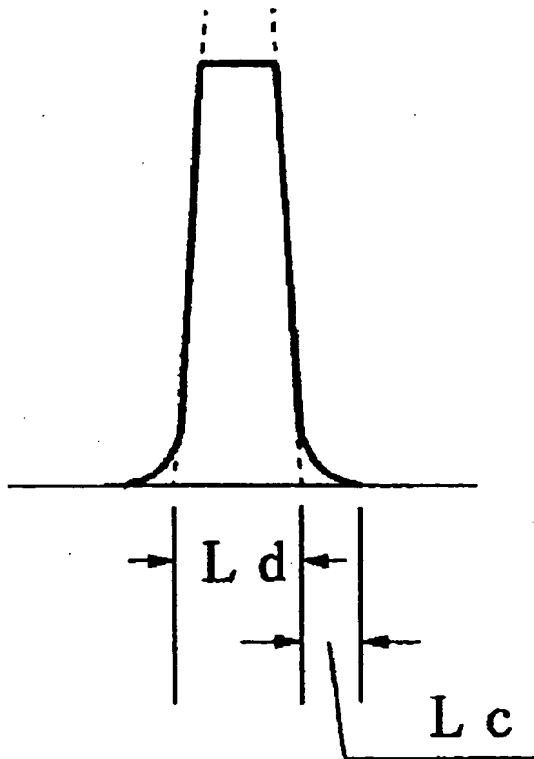
【図 2 1】



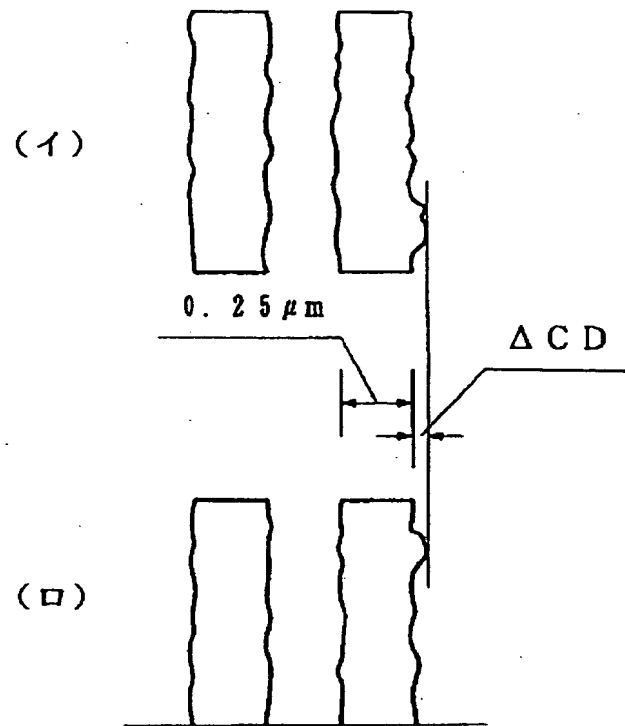
【図22】



【図23】



【図24】



フロントページの続き

(72)発明者 王 勇
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC06 AC08 AD01
AD03 BE00 BF00 CB52 CC20
4H006 AA01 AA03 AB92 TA02 TB02
TB04 TC11 TC36